

論文 石炭灰を用いたセメント硬化体の有害元素溶出抑制に関する検討

高木 亮一*1・松浦 忠孝*2・仲摩 慎剛*3・笹木 圭子*4

要旨：本研究では、水、セメントおよび大量の石炭灰（フライアッシュ原粉）からなるセメント硬化体に、溶出抑制用混和材を添加させた場合の有害元素溶出量に着目して検討した。セメント硬化体の圧縮強度が 5 N/mm²を超えている場合、有害元素（六価クロム、砒素、セレン、ふっ素、ほう素）の溶出量は土壤環境基準値を下回っており、圧縮強度が高くなるほど有害元素の溶出量がさらに抑制されていた。溶出抑制用混和材による有害元素の抑制効果を際立たせるため、セメントを配合しないモデル試料の固体残渣の TEM-EDX 観察した結果、有害元素の抑制にはエトリンガイトおよびハイドロカルマイトの生成が深く関係していることを可視化により確認した。

キーワード：フライアッシュ原粉、有害元素、溶出抑制用混和材、エトリンガイト、ハイドロカルマイト

1. はじめに

石炭火力発電は、日本国内において安定性・経済性に優れた重要なベースロード電源と再評価されており、環境負荷を低減しつつ継続的な活用が期待されるエネルギー源である。石炭火力発電所からは、燃焼過程で微粉炭燃焼ボイラーの燃焼ガスから集塵機によって石炭灰が採取される。石炭灰の発生量は平成 27 年度において 1200 万 t に達しており、このうち約 98% がセメント分野などで有効利用されている¹⁾。しかしながら、将来的に建設機会の減少やセメント需要の低迷リスクも想定されることから、既存の利用方法によらない新たな有効利用方法を検討している²⁾。石炭灰は、炭種や燃焼条件によって品質のばらつきが大きく、また微量に有害元素を含有し、利用方法によっては環境中への溶出リスクも伴う。そのため、石炭灰を安定的かつ大量に使用するには品質のばらつきによらず、石炭灰由来の有害元素を抑制することが必要不可欠であり、セメントによる固化処理が広く認識されている。セメントによる有害元素の抑制・固定化に言及した既往の研究は数多くあり^{例えは 3) 4)}、有害元素は硬化セメントペーストを構成するセメント水和生成物である C-S-H (ケイ酸カルシウム水和物)、エトリンガイト、モノサルフェート水和物ならびに水酸化カルシウムによって固定化され、有害元素毎にセメント水和生成物への固定化率が異なること⁴⁾などが知られている。

そこで本研究では、大量の石炭灰に少量のセメントを加えたセメント硬化体に、実務での使用が想定される溶出抑制用混和材（以下、混和材）を添加させた場合の溶出抑制メカニズムを解明することを目的に、あえて有害元素を多く含む低品質の石炭灰を用い、硬化体（シリーズⅠ）および溶液（シリーズⅡ）にて試験を実施した。

表－1 使用した材料概要

| 種類 | 概要 |
|----------|--|
| 水 | 茨城県つくば市上水道水（記号 W） |
| セメント | 普通ポルトランドセメント 密度：3.16 g/cm ³ ，（記号 C） |
| 石炭灰 | フライアッシュ原粉，（記号：FA） |
| 石膏（二水石膏） | 脱硫石膏，密度：2.15 g/cm ³ |
| 消石灰 | 密度：2.47 g/cm ³ |
| 高炉スラグ微粉末 | 比表面積 4180 cm ² /g，密度：2.88 g/cm ³ |
| 不溶化材 | ドロマイト系，密度：2.88 g/cm ³ |

表－2 石炭灰の諸物性

| 項 目 | | 石炭灰 | JIS A 6201 Ⅱ種規格値 |
|------------------|----------|-------|---------------------|
| 二酸化けい素(%) | | 66.0 | 45.0 以上 |
| 湿分(%) | | 0.2 | 1.0 以下 |
| 強熱減量(%) | | 3.3 | 5.0 以下 |
| 密度(g/cm³) | | 2.15 | 1.95 以上 |
| 45 μ m ふるい残分(%) | | 18 | 40 以下 |
| 比表面積(cm²/g) | | 3,840 | 2,500 以上 |
| フロー値比(%) | | 96 | 95 以上 |
| 活性度 指数(%) | 材 齢 28 日 | 78 | 80 以上 |
| | 材 齢 91 日 | 95 | 90 以上 |
| メチレンブルー吸着量(mg/g) | | 1.11 | － |

表－3 石炭灰単体での重金属溶出量

| 項目 | 溶出量 (mg/L) | 項目 | 溶出量 (mg/L) |
|-------|---------------|-----|---------------|
| カドミウム | <0.001 | 総水銀 | <0.0005 |
| 鉛 | <0.001 | セレン | 0.061 |
| 六価クロム | 0.033 | ふっ素 | 2.2 |
| 砒素 | 0.047 | ほう素 | 3.5 |

*1 (株) 安藤・間 技術本部技術研究所土木研究部 修 (工) (正会員)

*2 東京電力フュエル&パワー (株) O&M 本部 火力運営部 (正会員)

*3 国立大学法人九州大学大学院工学府

*4 国立大学法人九州大学大学院工学研究院 博 (工)

2. 実験概要

2.1 シリーズⅠ（セメント硬化体）

シリーズⅠでは、有害元素の溶出抑制として用いる混和材を4水準設定し、それぞれセメント硬化体の有害元素の溶出を含む諸性状について検討した。

(1) 使用材料

今回使用した材料概要を表－1に、石炭灰の諸物性を表－2に、石炭灰単体での有害元素溶出量を表－3に、石炭灰のSEM画像を図－1に示す。石炭灰は分級等の前処理を実施していないフライアッシュ原粉（JIS A 6201「コンクリート用フライアッシュ」のⅡ種相当品）で、有害元素溶出の抑制メカニズムを判読しやすいよう、六価クロム、砒素、セレン、ふっ素、ほう素の溶出試験（環境庁告示第46号）結果が高いものを選定した。有害元素抑制を目的に使用した混和材は、石炭火力発電所から産出される脱硫石膏に加えて、消石灰、高炉スラグ微粉末および市販されているドロマイト系不溶化材（以下、不溶化材）の4種類とした。

(2) 配合

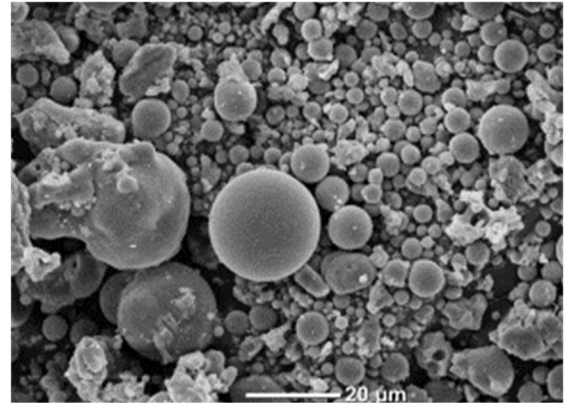
セメント硬化体の基本配合を表－4に示す。この基本配合に、各混和材を石炭灰の内割として5, 10, 15%添加した。ただし、不溶化材は他の混和材と違うフレッシュ性状を示したため、基本配合が異なっている。

(3) 試験項目および試験方法

セメント硬化体の練混ぜは、ホバート型モルタルミキサで3分間実施し、フレッシュ性状として流体化時間を測定した。ここでいう流体化とは、粉体状の混練物が、強い振動を与えることによってプリン状の流体に変化することを指す。流体化時間は、練混ぜ直後の混練物（3L）をミキサボウル（10L）に入れたままテーブルバイブレータ（50Hz）で加振し、粉体状からプリン状に変化して試料表面が平滑になるまでに要した加振時間と定義した。また、混練物をφ5×10cmの型枠内に入れて、テーブルバイブレータを使用して60秒間締め固めて供試体を作製した。その後、材齢28日まで標準水中養生を実施し、圧縮強度および有害元素の溶出試験（環境庁告示46号）を実施した。測定した有害元素は、石炭灰単体で溶出が確認された5項目、六価クロム、砒素、セレン、ふっ素、ほう素とした。溶出試験には硬化体を2mm以下に破碎した試料を用いた。

2.2 シリーズⅡ（溶液）

シリーズⅡでは、溶液を用いた試験を実施し、混和材によって生成される水和物が有害元素の溶出抑制に及ぼす影響について検討した。本検討は、混和材による抑制効果の確認に主眼を置き、抑制効果があることが知られているセメントを使用しない実験を行った。溶液の試験では、エトリンガイト形成にかかわる反応を抽出して、



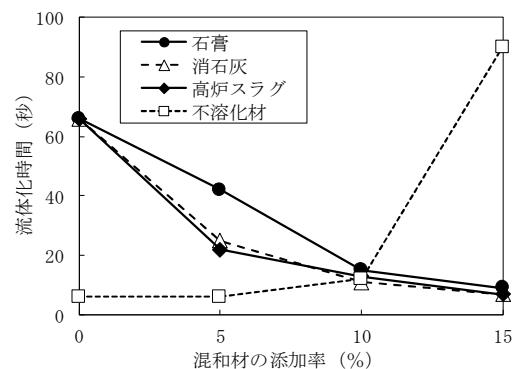
図－1 石炭灰のSEM画像

表－4 セメント硬化体の基本配合

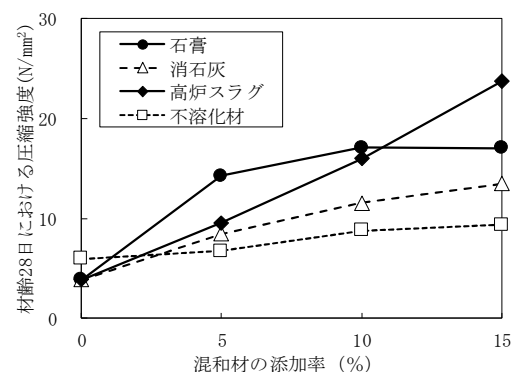
| 基本配合 (対象混和材) | 水粉体比 (%) | 単位量(kg/m ³) | | |
|---------------------|-------------|-------------------------|----|------|
| | | W | C | FA |
| 消石灰, 石膏 高炉スラグ微粉末 | 30.9 | 392 | 85 | 1184 |
| 不溶化材 | 33.0 | 408 | 93 | 1144 |

表－5 溶液試験の配合

| 使用量 (g) | | | | Ca 量 (g) |
|---------|----|----------|------|-------------|
| W | FA | 混和材 | | |
| 60 | 10 | 無添加 | 0 | 0 |
| | | 石膏 | 2.15 | 1.16 |
| | | 消石灰 | 5.00 | |
| | | 高炉スラグ微粉末 | 3.73 | |
| | | 不溶化材 | 3.77 | |



図－2 混和材の添加率と流体化時間の関係



図－3 混和材の添加率と圧縮強度の関係

水和物生成時期と有害元素の関係を明らかにすることで、有害元素の移動に関する考察を行った。また、有害元素の固定化の可視化を試みた。

(1) 使用材料

使用材料は、シリーズⅠで使用した水、石炭灰、混和材4種類（表－1）とした。

(2) 配合

溶液試験の配合を表－5に示す。混和材はカルシウムイオンの量が一定となるような添加量とした。

(3) 試験項目および試験方法

容器に水、石炭灰、混和材を入れて所定の期間（材齢1, 2, 4, 7, 14, 21, 28, 56日）、28℃、100rpmの条件下で攪拌し、その後、濾過した溶液を用いて有害元素イオン濃度の測定をした。測定項目は、シリーズⅠと同様に六価クロム、砒素、セレン、ふっ素、ほう素の5項目とした。また、溶液を乾燥させた固体残渣を用いて、透過型電子顕微鏡観察（TEM-EDX）およびX線回析（XRD）を実施した。

3. 試験結果および考察

3.1. シリーズⅠ（セメント硬化体）

(1) フレッシュ性状

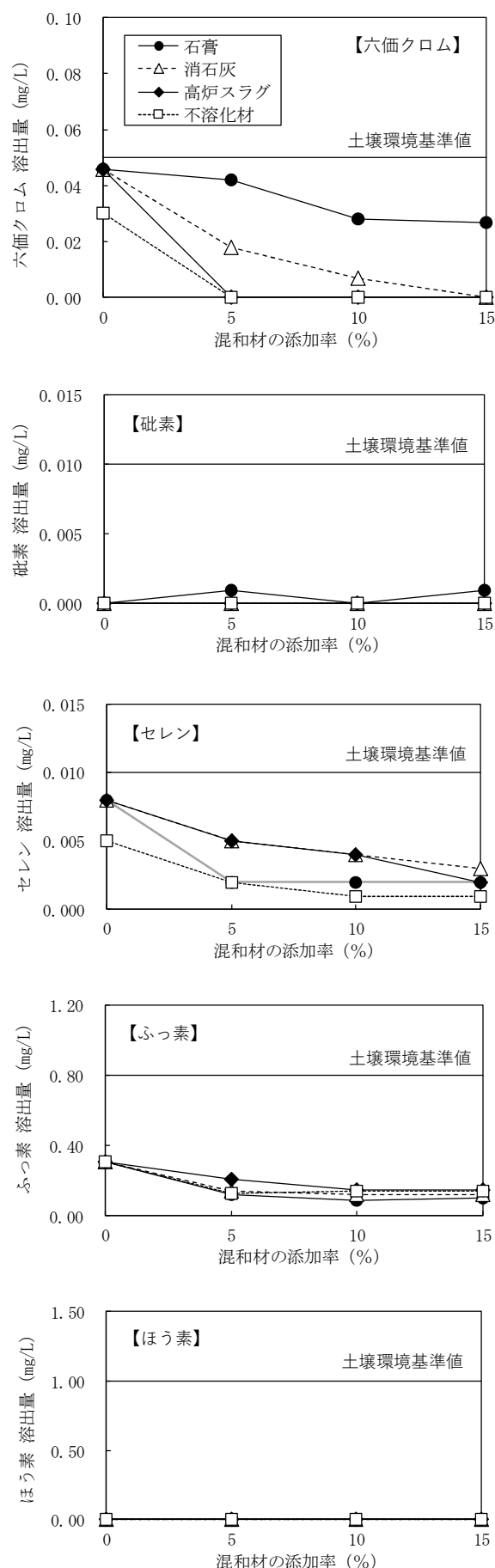
混和材の添加率と流体化時間の関係を図－2に示す。石膏、消石灰、高炉スラグ微粉末は添加率の増加とともに流体化時間は短くなり、流動性が増した。その傾向はいずれの添加率でも同様であった。不溶化材は添加率の増加とともに流体化時間が長く、流動性が低下した。その傾向は特に添加率15%で顕著に現れた。

(2) 圧縮強度

混和材の添加率と圧縮強度の関係を図－3に示す。混和材の添加により、圧縮強度は全ての水準で無添加に比べ高くなっていた。消石灰、高炉スラグ微粉末、不溶化材の添加率と圧縮強度は試験範囲においておよそ線形関係にあり、特に高炉スラグ微粉末は堅調な強度増加を示している。石膏は5%の添加率で強度寄与率は高いが、それ以上は添加率を増やしても強度の増加は少なかった。不溶化材の強度寄与率は最も低かった。

(3) 有害元素溶出

混和材の添加率と有害元素の溶出量の関係を図－4に示す。添加率0%の溶出量は基本配合の値である。基本配合における有害元素溶出量は全ての水準で土壤環境基準値を下回っていた。六価クロムの溶出量は、セメント由来の六価クロムの影響から、石炭灰単体での溶出量を上回っていた。その他の溶出量は、基本配合の時点で、石炭灰単体よりも大きく低減しており、砒素およびほう素は、ほとんど溶出量が検出されず、セレンは1/8程度、ふっ素は1/6程度となっていた。六価クロム、セレンお



図－4 混和材の添加率と有害元素の溶出量との関係

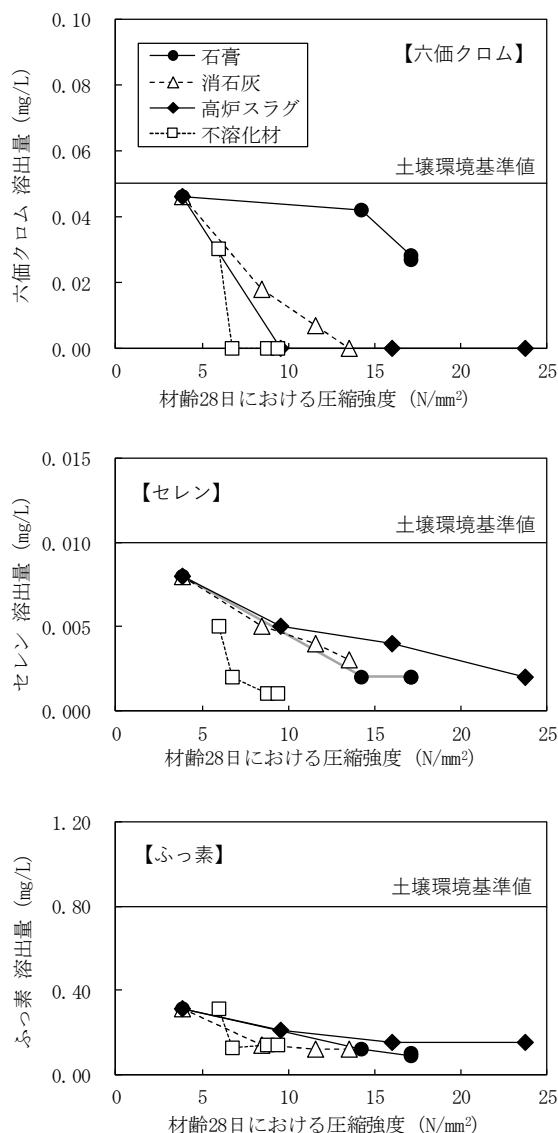


図-5 圧縮強度と重金属溶出量の関係

よびふっ素では、全ての混和材の添加率増加に伴う有害元素の抑制効果が確認できた。六価クロムの溶出抑制には、高炉スラグ微粉末と不溶化材の効果が高く、5%の添加率で不検出レベルまで抑制されており、次いで消石灰、石膏の順に効果が認められた。セレンの溶出抑制については、いずれの混和材もほぼ同オーダーの効果が認められている。なお、石膏は5%の添加率までは溶出抑制に寄与するが、それ以上は添加率を増やしても溶出量は低下せず、強度試験結果と同様の傾向を示した。ふっ素は、いずれの混和材においても同等の溶出抑制効果が認められた。

圧縮強度と有害元素溶出量の関係を図-5に示す。本試験結果では、圧縮強度が5 N/mm²を超えている場合、すべての有害元素溶出量が土壌環境基準値を下回っていた。なお、砒素およびほう素については、いずれのケースもほとんど溶出されていないため掲載を省略する。六

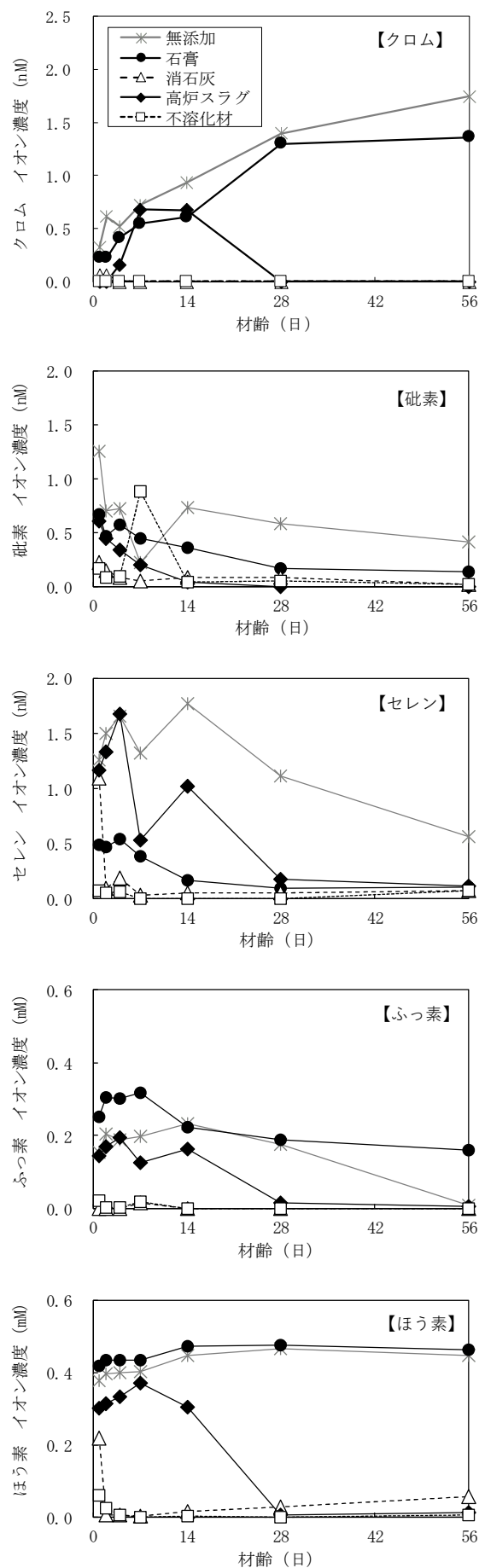
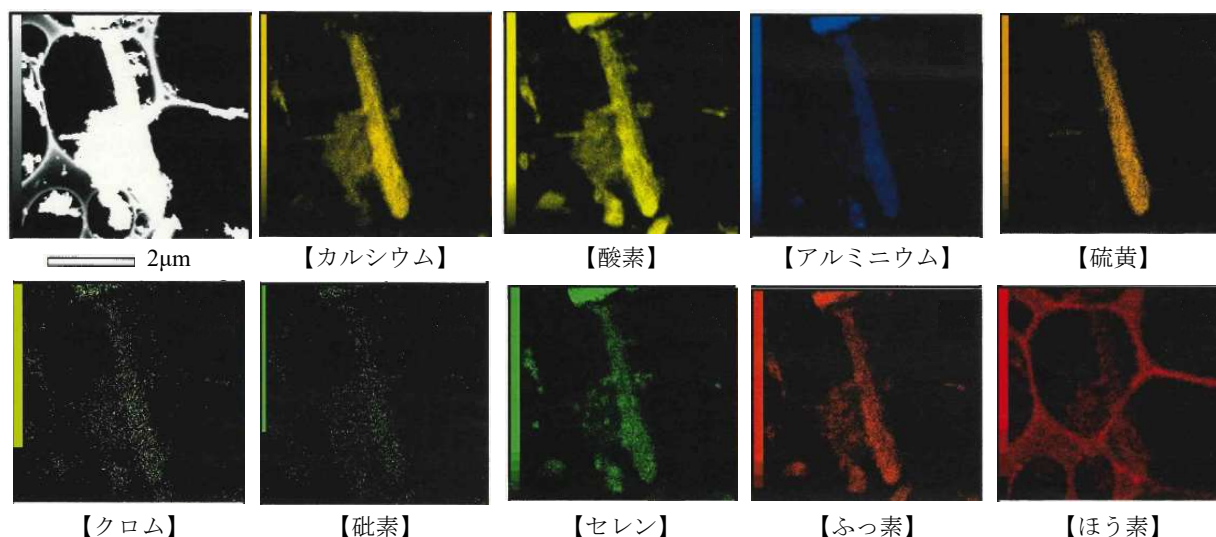
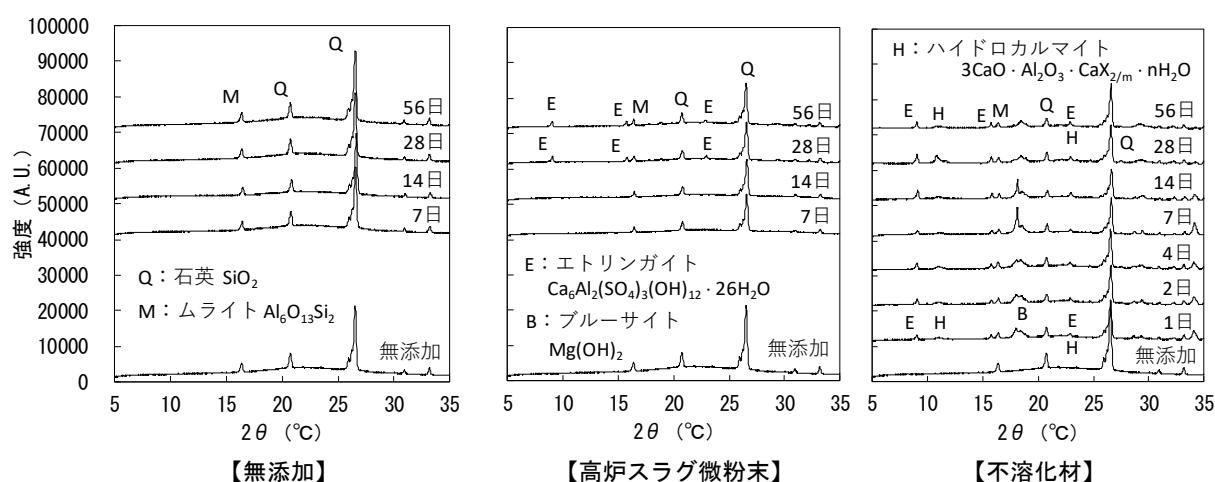


図-6 溶液分析結果



図－7 透過型電子顕微鏡（TEM-EDX）観察結果（上段：エトリンガイトの構成元素，下段：有害元素）



図－8 X線回析（XRD）結果

価クロム，セレンおよびふっ素の全容としては，圧縮強度が高くなると溶出がより抑制される傾向が確認された。このうち六価クロムは石膏添加ケースにおいて，圧縮強度の増加による溶出量抑制効果が小さく，セレンは不溶化材添加ケースにおいて圧縮強度の増加による溶出量抑制効果がより大きかった。ふっ素の溶出抑制効果については，圧縮強度に依存する傾向は混和材によらず概ね同等であった。

3.2. シリーズⅡ（溶液）

(1) 溶液分析

溶液分析結果を図－6に示す。消石灰および不溶化材を添加したケースは全ての有害元素イオン濃度が初期材齢から抑制されていた。高炉スラグ微粉末を添加したケースは，クロム，セレン，ふっ素，ほう素で材齢14日から28日にかけてイオン濃度が急激に減少していた。一方，石膏を添加したケースは，材齢経過によってクロムイオン濃度が上昇しているほか，ふっ素およびほう素のイオン濃度も横ばいかやや高めの濃度で推移しており，

無添加ケースと比べても，これらの有害元素の溶出抑制に対する顕著な効果は確認できなかった。これは，シリーズⅠにおける硬化体の溶出抑制効果の結果とも符合する。

(2) 透過型電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡観察結果を図－7に例示する。この画像は，エトリンガイトの生成量が多かったと考えられた材齢56日における不溶化材の固体残渣を用いたものである。それぞれ画像中央に映る針状結晶であるエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) の構成元素であるカルシウム，酸素，アルミニウム，硫黄と有害元素であるクロム，砒素，セレン，ふっ素，ほう素が重なり合っていた。なお，ほう素については，サンプル台である網目状のマイクログリッド上にも反応が認められるが，これは，マイクログリッドがカーボンを含んでおり，カーボンとほう素の原子番号が近いこと，誤認識されてしまったことが原因と考えられる。ここに，エトリンガイトは，溶液中で混和材から供給される Ca^{2+} と，フライア

ッシュから溶け出てきた $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, SO_4^{2-} が高 pH 条件下で反応して生成したもので、構造水を多く含むことから、乾燥過程で生じたものとは考えにくい。そのため、有害陰イオンは水溶液中でエトリンガイトが結晶化するときに取り込まれたものと考えられる。以上の結果から、エトリンガイトの構造中に有害元素が取り込まれていることを可視化により確認した。

(3) X 線回折

X 線回折結果を図-8 に示す。同じ図中に試験結果を示すため、試験材齢ごとに強度値に補正値を加えている。その値は材齢 1 日で 10,000, 2 日で 20,000, 4 日で 30,000, 7 日で 40,000, 14 日で 50,000, 28 日で 60,000, 56 日で 70,000 A.U. である。無添加では石炭灰由来の石英およびムライトのピークのみが確認された。高炉スラグ微粉末では 28 日において、不溶化材では材齢 1 日においてエトリンガイトの生成がそれぞれ確認できた。更に不溶化材では材齢 1 日においてハイドロカルマイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_{2m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の生成が確認できた。なお、ハイドロカルマイトはエトリンガイトと同様のカルシウム・アルミニウム化合物（層状複水酸化物）である。これらの生成時期は、(1) の溶液分析結果における高炉スラグ微粉末を添加したケースのクロム、セレン、ふっ素、ほう素の急激な減少時期（材齢 14 日から 28 日にかけて）および不溶化材を添加したケースですべての有害元素のイオン濃度が減少する時期（材齢 1 日）と符合しており、この結果からもエトリンガイトおよびハイドロカルマイトの生成が有害元素の抑制に寄与していることを示唆している。

4. まとめ

本研究では、水、セメントおよび大量の石炭灰（フラ

イアッシュ原粉）からなるセメント硬化体に、混和材（石膏、消石灰、高炉スラグ微粉末、ドロマイト系不溶化材）を混合させた場合の有害元素溶出量に着目した検討を実施した。以下に得られた結論をまとめる。

- (1) セメント硬化体の圧縮強度が 5 N/mm^2 を超えている場合、有害元素（六価クロム、砒素、セレン、ふっ素、ほう素）溶出量が土壌環境基準値を下回っていた。
- (2) セメント硬化体では圧縮強度が高くなるほど有害元素の溶出量が抑制されていた。
- (3) 固体残渣を TEM-EDX で分析した結果、エトリンガイトが有害元素を取り込んでいる状態を可視化することができた。今後、セメント硬化体における可視化に取り組む予定である。
- (4) 有害元素の抑制には、エトリンガイトおよびハイドロカルマイトの生成が深く関係していると考えられる。

参考文献

- 1) 一般財団法人石炭エネルギーセンター：石炭灰実態調査報告書（平成 27 年度実績），2017.2
- 2) 坂本守，小野里みどり，松浦忠孝，鬼束俊一：石炭灰混合材料の有害元素抑制に及ぼす混和材料の効果，土木学会第 72 回年次学術講演会，pp.13-14，2017.9
- 3) 大宅淳一，山本賢司，三五弘之，坂井悦郎：六価クロムの AFm 層への固定化と溶出挙動，セメント・コンクリート論文集，No.64，pp.35-41，2010
- 4) 橋本敦美，伊藤靖，佐藤道生，羽原俊祐：合成したセメント水和生成物による微量元素（六価クロム，ヒ素，セレン，ホウ素，フッ素およびアルミニウム）の固定化について，No.66，pp.71-77，2012