

論文 重金属類溶出のリスク評価を目的とした石炭灰フライアッシュのキャラクタリゼーション

林 錦眉^{*1}・田野崎 隆雄^{*2}・佐伯 竜彦^{*3}・長瀧 重義^{*4}

要旨: 石炭灰フライアッシュからの重金属溶出に大きく影響を及ぼす要因として, 従来から指摘されてきた pH に加え, 粒子の溶解程度及び未燃カーボンの吸脱着性があることがわかった。特に高い比表面積を有するフライアッシュによる吸着効果は, 見掛け上の溶出量を減じており, モノリスからの単純拡散モデルによる, 従来からの環境影響評価法では対処できないことが判明した。そこで報告者らはこれを補うものとして, フライアッシュを「水溶性部分」「多孔質な未燃焼カーボン」「比較的難水溶性の粒子」の 3 組成系に区分の上キャラクタリゼーションし, 吸脱着作用の部分平衡を把握する考え方を提案する。

キーワード: 石炭灰フライアッシュ, 溶出, pH, キャラクタリゼーション, 吸脱着

1. はじめに

石炭灰フライアッシュは, 良質のポゾラン質の混和材料として, 世界各地のコンクリート工学分野で利用されている。アルミノ珪酸塩を主とする化学成分と, セメント起源のアルカリ性溶液との間で生じるポゾラン反応は, 極めて長期に亘って生じることが予想され, 短時間な再現性試験による, 化学物質の環境中への移行リスク評価において安全性が担保されているか疑問があった。特に石炭灰に限らず副産物-廃棄物からの重金属類溶出等の環境問題が大きく意識されている現在, 適切な評価方法による安全性の検証が, フライアッシュの利用促進上必要である¹⁾。

国際的に進められている ISO-CEN による標準化活動は, 各種素材(モノリス・グラニュラ)の一般環境中への重金属類の溶出リスクを判定する方法として, 地下水汚染をリスクと捉え,

A) 水等中性溶媒と接触させる Leaching (バ

ッチ, タンク, カラムなど) テストによる検定試験(試験法例として日本の環境庁告示 46 号法(土壤の汚染に係る環境基準のための測定方法), あるいは EN12457, prEN14405 等が相当)

B) 酸性溶媒と接触させ, 迅速に Extraction 量を推測する“Chemical Availability”テスト(同環境省告示 19 号法(日本では土壤含有量試験と称す), EN71-3: 玩具の化学安全性試験, prEN14429: 酸中和容量試験などあり)の両面から検討を行い, 各国環境規格間のハーモニゼーションを行っている²⁾。

その際前提とされる条件は L/S 比(水と被評価物の質量比)と pH である。前者は物理拡散, 後者は化学平衡がその試験時間内に達成されるであろうという前提にたっている。しかしコンクリート工学分野で必要とされる, アルカリ領域における長期にわたる条件の再現ができていないのはいいがたいものがあった。報告者らは先に石炭灰硬化体からの Cr⁶⁺溶出とその抑制に関

*1 新潟大学大学院 自然科学研究科 工修(正会員)

*2 太平洋セメント(株) 中央研究所 理博(正会員)

*3 新潟大学 工学部建設学科 助教授 工博(正会員)

*4 愛知工業大学 総合技術研究所 教授 工博(正会員)

表-1 各種石炭フライアッシュの化学組成

	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	Cr	B	f-lime
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg	%
No17	1.9	51.6	28.3	3.8	3.9	1.2	0.3	0.57	0.82	1.39	0.39	0.001	86	430	0.1
No19	2.0	74.0	15.8	3.4	0.3	0.4	0.1	0.41	0.91	0.60	0.05	0.001	31	75	0.1
No31	10.5	49.0	25.2	5.2	4.9	0.8	0.2	0.77	0.70	1.37	0.69	0.002	533	380	0.5
No32	1.5	55.5	32.1	3.1	2.2	0.6	0.4	0.75	0.85	1.94	0.44	0.002	65	210	0.2
No33	1.1	56.1	28.6	5.1	3.2	0.9	0.6	0.96	0.91	2.26	0.24	0.002	98	580	0.1
No40	1.7	48.9	33.4	6.3	3.9	0.8	0.9	0.90	0.40	2.96	0.20	0.002	110	450	0.6
STD1633b	1.5	34.9	39.3	15.5	1.5	1.4	0.3	0.38	3.30	0.93	0.89	0.002	198	46	0.1
OPC	0.9	23.1	5.3	3.7	61.1	1.6	2.9	0.10	0.64	0.31	0.17	0.030	60	55	0.1

する研究を行っているが、原灰の Cr 含有量と溶出量との直接的な関係は把握できていない³⁾。現在行われている各種試験方法を比較し適用性を検討することで、溶出現象を制御する隠れているパラメータを探する必要があった。

ここで注目した点がフライアッシュにおける AE 剤等の吸着現象である。未燃焼カーボンが共存するフライアッシュにあっては、各種化学物質の吸着がコンクリート工学上重要な課題であった。田野崎ら(1995)はこれを石炭灰の粉体キャラクタリゼーションから、比表面積で管理できるとしている⁴⁾。本報告はこの点も鑑み、少なくとも、無機粒子と未燃焼カーボンという混合物である、「モノリス」でないフライアッシュの溶出特性につき検討することとした。

2. 評価試料

環太平洋地域の石炭火力発電所の微粉炭燃焼ボイラーで発生し電気集塵機で捕集されたフライアッシュ⁵⁾から選択した6種+米国 NIST1633b フライアッシュ標準試料、及びこれらへセメント添加(質量比3%)した28日材齢の硬化体を評価した。アメリカ標準化局 NIST 標準試料 1633b の提示含有量値をもとに、各フライアッシュ試料のアルカリ溶融法による化学分析を行った結果を表1に示す。

3. 欧州規格によるキャラクタリゼーション試験

T-Cr 及び B に注目し、硬化体は 2mm 以下に

粉砕して各規格試験法に合わせた。

- (1) 環境庁告示 46 号法(振とう 6 時間) EN12457-3(同 24 時間)とも、水を溶媒とした L/S=10 バッチリーチング試験を行った。
- (2) prEN14429 ANC(酸中和量測定)試験(HCl 添加による酸中和容量の測定,計 48 時間接触,最終 L/S=20)を行った。
- (3) prEN14405 直径 10cm 長さ 30cm の塩化ビニル製のカラムに下方から 10-15cm/sec で純水を循環接触,積算 L/S 比で比較した。
- (4) EN71-3(0.1N の塩酸)+環境省告示 19 号法(T-Cr では弱アルカリ液)に準じたアベイラビリティ試験。ただし条件は 20 保持,浸漬時間は 24 時間で評価した。
- (5) ENV12920 によるキャラクタリゼーション
 - a) 粉体 硬化体特性(真比重,容重,BET 比表面積測定,SEM 観察)
 - b) 重金属イオンの吸脱着特性の考察

4. 結果及び考察

4.1 バッチリーチング試験

図-1 に T-Cr の,図-2 に B の溶出試験結果の一部を示す。6 時間振とう(環告 46 号法)の結果よりも 24 時間(EN12457 法)の結果で Cr,B の水系への移行量が増加するもの多いが,図-1,2 の中には EN 法を適用すると,溶出量が環告法よりも減少するものが認められた。

4.2 ANC 試験

図-3 にフライアッシュ No33 試料単味とセメ

ントを 3% 添加した材齢 28 日硬化体の ANC 試験結果の例を示す。フライアッシュ単味試料からの T-Cr 溶出量が最大になる時の pH はセメント添加体のそれとはずれており、フライアッシュからの T-Cr 溶出は pH 変化のみだけで制御さ

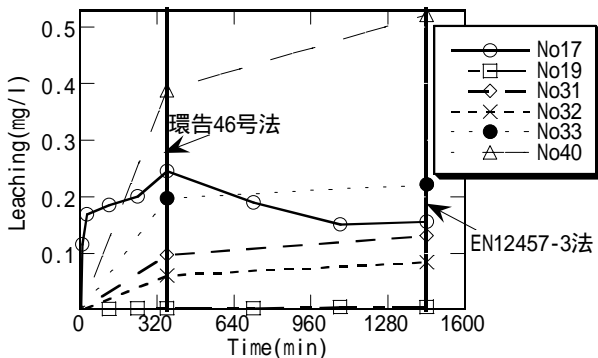


図-1 振とう時間による T-Cr 溶出量の変化

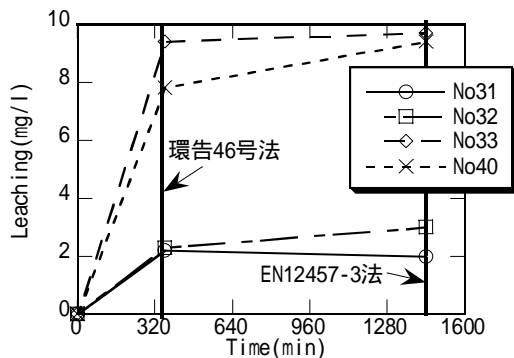


図-2 振とう時間による B 溶出量の変化

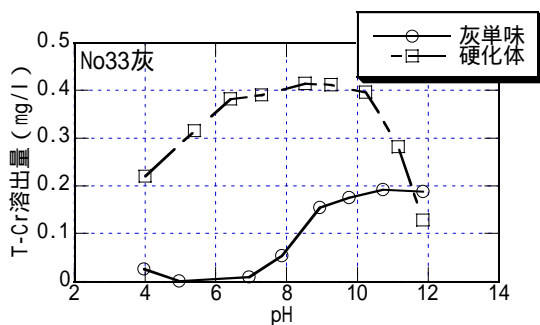


図-3 pH による溶出量の変化

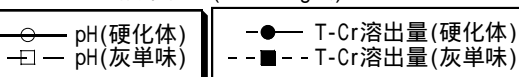
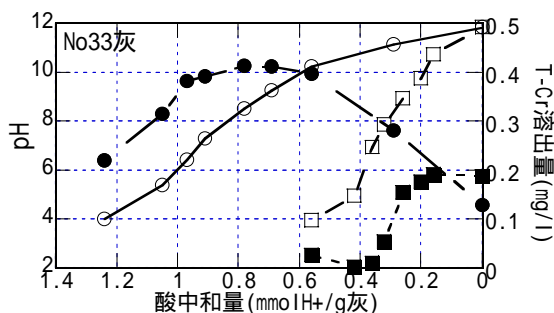


図-4 酸中和による pH 及び溶出量の変化

れてはいない。例えばセメント成分とフライアッシュとの間のポゾラン反応による T-Cr 溶解の影響もあるものと考えられる。

図-4 に No 33 試料の該当 pH にするために要した酸の量の関係を示す。この場合、フライアッシュ単味では酸緩衝性が少なく、わずかの酸添加で容易に pH の低下を呈するが、セメント添加体ではアルカリ供給が続き、酸添加による pH 低下の勢いを緩めている。

4.3 カラム試験及びアベイラビリティ試験

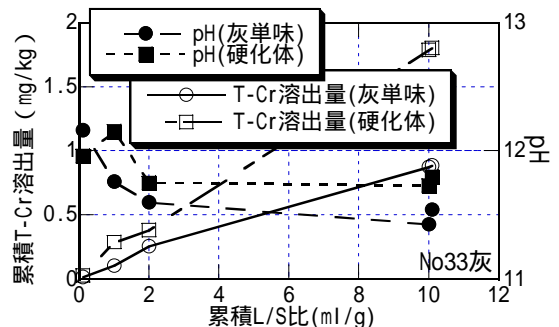


図-5 L/S 比による T-Cr 溶出量の変化

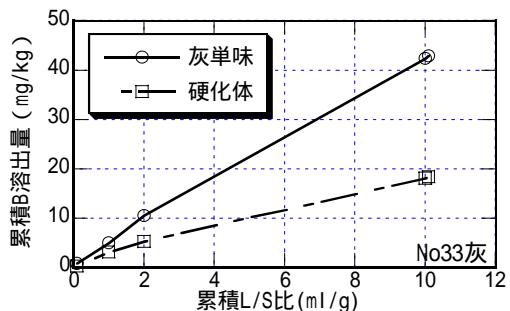


図-6 L/S 比による B 溶出量の変化

カラム試験で得られた No33 フライアッシュ単味及び 3%セメント添加体の pH および T-Cr の測定結果を図-5 に、B の結果を図 6 に示す。時間経過に伴う L/S 比の変化と共に水系へ T-Cr と B の移行量の増加割合に変化が見られ、溶媒展開が単純な拡散でないことを伺わせる。またこの試験中はずっと連続して溶出が続いており、平衡に達していない。図-5 で硬化体の方が単味のものよりも T-Cr 溶出量が増加しているのは、添加したセメントの効果である。pH は本実験中はずべてアルカリ性領域にあった。

表-2 に各種酸・アルカリ溶液に 24 時間浸漬し、溶液に移行した T-Cr 量を示す。一般に溶液濃度が高いほど移行量も高い。どの酸・アルカ

り液へ移行しやいかは試料により異なっていた。

4.4 ENV12920 によるキャラクタリゼーション

(1) 粉体 硬化体特性

表-3 に評価試料の測定結果を示す。図-2 の 24 時間振とう(EN12457 法)における B 溶出量が 6 時間振とうのそれよりも減少した試料は BET 比表面積の高い試料 No31 であった。理由として振とう中に、この高比表面積部分に重金属等吸着を起こさせていることが考えられた。

表-3 に STD1633b の BET 比表面積をもとにし、溶出試験の L/S 比を変更して環告 46 法で評価した例 (Cr^{6+}) を示す。1633 b の比表面積を 1 として、比表面積に反比例させてフライアッシュの添加量を変えた。比表面積比で補正した実験の結果は、吸着作用の時間差もあり、質量比 L/S の結果よりも高めにでる試料が多かった。

図-7 に BET 比表面積の大きなフライアッシュ

表-2 各種溶媒へ浸漬試験の結果

石炭灰	溶媒	試液のT-Cr濃度(mg/kg)
STD1633b	純水	0.006
	1.0NHCl	0.720
	0.1NHCl	0.300
	0.1NHNO ₃	0.320
	0.1NNaOH	0.027
	弱アルカリ*	0.011
No31	純水	0.068
	1.0NHCl	0.270
	0.1NHCl	0.108
	0.1NHNO ₃	0.074
	0.1NNaOH	0.176
	弱アルカリ*	0.106
No40	純水	0.303
	1.0NHCl	1.115
	0.1NHCl	0.381
	0.1NHNO ₃	0.496
	0.1NNaOH	0.360
	弱アルカリ*	0.382

* 0.005MNa₂CO₃+0.010MNaHCO₃

ユの、図-8 に比表面積の小さなフライアッシュの SEM 写真を示す。前者では未燃焼部分と推測される多孔質組織が観察された。図-9 に 28 日硬化体、図-10 に 2 年硬化体の SEM 写真の例

表-3 各試料の粉体特性及び溶出試験結果

	平均粒径(μm)	比表面積(m ² /g)		比重	Cr ⁶⁺ 溶出量(mg/kg)	
		BLAINE	BET		L/S比A ¹⁾	L/S比B ²⁾
No31	13.2	0.425	7.05	2.23	0.960	2.820
No32	10.9	0.466	1.90	2.24	0.600	0.969
No33	11.1	0.478	1.64	2.32	1.980	1.771
No40	15.3	0.338	1.75	3.15	3.890	5.110
STD1633b	18.2	0.298	1.28	2.25	0.060	0.060

1): 従来の質量L/S比での溶出量; 2): 比表面積を配慮したL/S比での溶出量

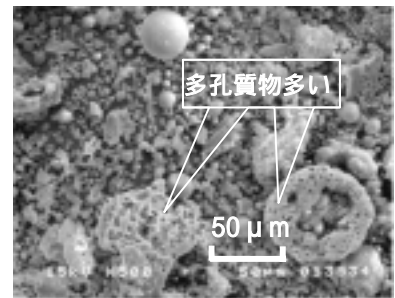


図-7 No31 灰の SEM 写真

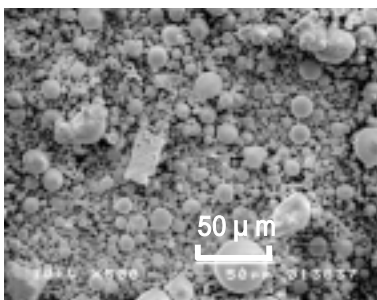


図-8 No33 灰の SEM 写真

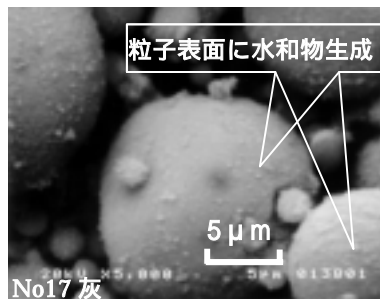


図-9 材齢 28 日硬化体の SEM 写真

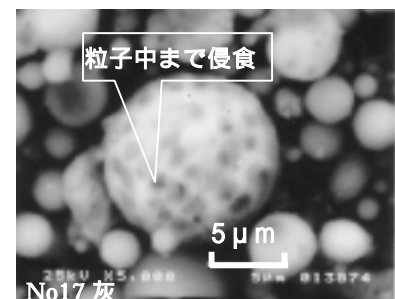


図-10 材齢 2 年間硬化体の SEM 写真

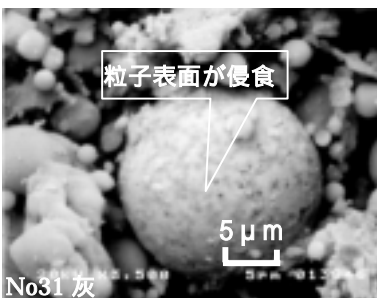


図-11 HCl 溶液浸漬残渣 SEM 写真

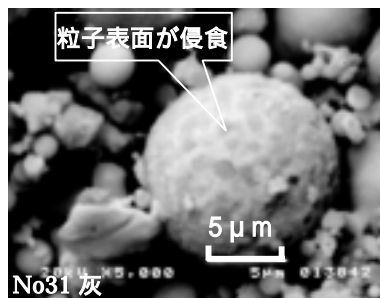


図-12 HNO₃ 溶液浸漬残渣 SEM 写真

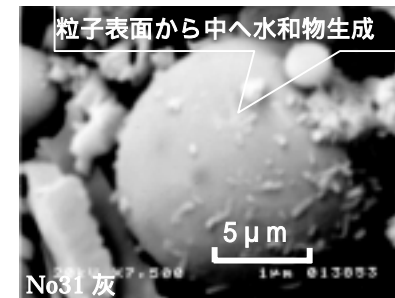


図-13 NaOH 溶液浸漬残渣 SEM 写真

を示す。2年材齢の試料ではフライアッシュ粒子の一部が侵食されている様子が観察された⁶⁾。

図-11にNo31フライアッシュの0.1N-HClによる、図-12に0.1N-HNO₃による、図-13にNaOHによるアベイラビリティ試験後のろ過ケーキを、SEM観察した結果を示す。浸漬濃度、時間、温度等の最適化の余地はあると思われるが、激しい侵食あるいは水和物形成が認められ、表-2記載の溶液中への重金属移行現象に大きく関係しているものと考えられる。

(2) 重金属類の吸脱着特性

バッチ試験における高比表面積試料への重金属類の吸着は、フライアッシュと共存する未燃焼カーボン（活性炭質）が関与するものと推測される。そこで報告者らは、市販の活性炭を比較試料に、Cr⁶⁺溶液を対象に吸着試験を行った。結果を表-4に示す。pHの変化とともに吸着特性は変化し、特に酸性領域での吸着量が大きくなる傾向が伺えた。これは酸を用いたアベイラビリティ試験の場合、最大溶出量を予想する際に配慮すべきこととなる。

表-5にセメント3%を添加した上、活性炭をそれぞれ1, 2, 3%添加したNo.17とNo.19試料の材齢28日硬化体からのT-Cr溶出量を示す。Ca²⁺イオン等との競合もあると考えられるが、アルカリ領域にあるこのケースでは、活性炭による吸着効果はほとんど認められなかった。

図-14にフライアッシュ2種及び活性炭の等温吸着曲線を載せる。フライアッシュ乾体の比表面積はBET法で測定していたが、この水中での吸着特性はFreundlichの式($X=kC^n$,ここに、X:吸着体単位質量当りの吸着量、C:平衡時の溶液濃度、k, n:定数)とよい近似をしており、物理吸着と化学吸着の両面を配慮すべきものと考えられる。

4.5 石炭灰フライアッシュからの溶出イメージ

従来の化学物質の環境中への移行リスク評価法は、評価対象をモノリスとして注目成分水系への移行が拡散運動を主とする前提に立っている。しかし、フライアッシュの場合は、F-Lime

表-4 活性炭へのCr⁶⁺吸着試験結果

事前調整pH	Cr ⁶⁺ 溶液初濃度(ppm)	実測pH	Cr ⁶⁺ (ppm)
4	0.500	5.09	< 0.002
	2.000	5.68	< 0.002
	4.000	5.86	0.009
7	0.500	6.73	< 0.002
	2.000	6.82	0.098
	4.000	6.95	1.037
12	0.500	12.01	0.515
	2.000	11.93	2.028
	4.000	12.05	4.065

表-5 活性炭を添加した硬化体からのT-Cr溶出結果

硬化体に用いた石炭灰	活性炭の添加量(内割wt%)		
	1	2	3
No17	0.062	0.073	0.072
No19	0.018	0.016	0.016

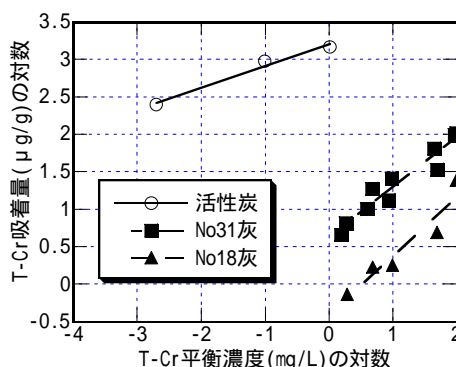


図-14 活性炭及び石炭灰へのT-Crの吸着等温線

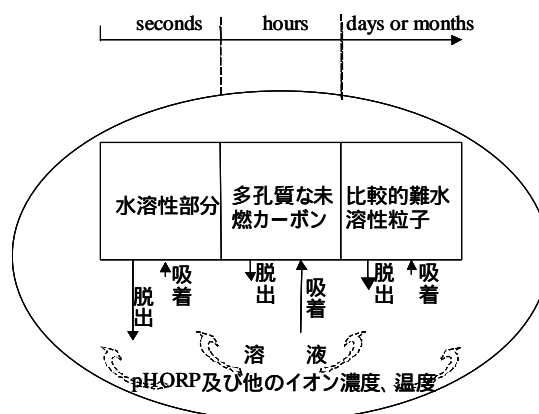


図-15 石炭灰フライアッシュからの溶出イメージ

(遊離石灰分)の存在(表-1参照)やセメントなどとの併用のために、水と接触すると瞬時にpHが上昇するのが通常で、その結果ポゾラン反応が起り、粒子に封じ込んだ成分も溶出する。またフライアッシュ中の未燃カーボンなどの多孔質部分が吸着能力を発揮する。このため石炭灰フライアッシュからの重金属類溶出は、単純な拡散モデルでは解析できない。従って従来の短時間のバッチ評価法のみでは長期安全性の担

保ができていない可能性があることになる。

そこで、石炭灰フライアッシュから重金属類溶出の可能性をより正確に予想するために、報告者らは石炭灰フライアッシュを「水溶性部分」、「多孔質な未燃焼カーボン」及び「比較的難水溶性の粒子」の3組成系とする考え方を提案する。図-15 に示すイメージのように、フライアッシュからの重金属類の溶出過程は時間進行に従い、3 組成系それぞれと水との間の物質収支で表現できる。

フライアッシュが水と接触すると、水溶性部分が最初に溶出して、初期的な pH 変化がある。水溶性成分が水系に展開してから、多孔質部分への再吸着が始まり、pH 条件も関与して重金属成分の水系における一時的平衡が考えられる。そして開始時間は予想できないが、ガラス粒子の侵食あるいは新しい鉱物相の形成（含ポゾラン反応）により、準安定状態に達する長期的な平衡段階が続くものと考えられる。

しかし現在、どの場所に重金属等の有害性成分が存在するのか、どの場所に選択的に取り込まれやすいのかが判明していないため、この溶出イメージはまだ概念的なものであり、定性的なものである。今後も研究を続ける必要がある。

5. まとめ

- (1) 対水系接触を前提とした石炭灰フライアッシュの環境影響評価を、重金属類を例に欧州規格に沿って行った。カラム試験などから推測されるように、フライアッシュからの重金属類の移行は、時間の経過とともに多寡があり継続して生じているものであり、24 時間以内に化学平衡に達するようなものでないことが確かめられた。
- (2) 比表面積の高いフライアッシュにおいては無視できない未燃焼カーボンによる吸着現象が、バッチ試験・アベイラリティ試験の結果に影響を与えていた。従ってこれらの試験法だけにより、フライアッシュの品質を推定する場合、見かけ上低めの溶出量デ

ータが与えられる可能性がある。

- (3) 石炭灰フライアッシュへの Cr 原子の吸着等温線は活性炭のそれと共に、Freundlich の式と近似することから、この吸着は物理吸着と化学吸着の両者があるものと考えられる。未燃焼カーボンを活性炭と仮定した実験の結果、活性炭への吸着効果は pH 依存性が高いことを確認した。
- (4) 石炭灰フライアッシュからの重金属類溶出の可能性を、より正確に予想するために、フライアッシュを「水溶性部分」、「多孔質な未燃焼カーボン」及び「比較的難水溶性の粒子」の3組成系に大きく区分しキャラクター化することを提案する。時間の経過と共にこれら3組成系の割合が変化し、それぞれに固着・脱着作用があり、部分平衡がとられているモデルで把握すると、適用性の高い環境影響評価のキャラクター化ができるものと考えられる。

参考文献

- 1) 土木学会編：コンクリートライブラリ 111 コンクリートからの微量成分の溶出に関する現状と課題，pp30-31，2003
- 2) 築谷ほか：欧州規格による廃棄物のキャラクター化について(1)，14 回廃棄物学会研究発表会論文集，p869-870，2003
- 3) 林錦眉ほか：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，24 コンクリート工学年次論文集，pp153-158，2002
- 4) 田野崎隆雄ほか：コンクリート混和用石炭灰の品質管理について，17 コンクリート工学年次論文集，pp337-342，1995
- 5) 田野崎隆雄ほか：石炭灰フライアッシュのキャラクター化(1)，38 回地盤工学会研究発表会論文集，pp709-710，2003
- 6) R.T.Hemmings & E.E.Berry: On the glass in coal fly ashes, Fly ash coal conversion by-products: characterization, utilization and disposal IV, MRS, 1998