

石炭灰およびその処理物が含有する規制対象元素の挙動解明 Elucidation of the Behavior of Regulated Elements Contained in Coal Ash and its Treated Material

長尾有記^a, 橋本洋平^b
Yuki Nagao^a, Yohey Hashimoto^b

^a宇部興産株式会社, ^b東京農工大学大学院
^aUbe Industries, Ltd., ^bTokyo University of Agriculture and Technology

本研究は、石炭灰およびその処理物が含有する規制対象元素の化学形態（存在状態）に関する知見、特に、As, Cr の価数に関する知見を、X線吸収微細構造法により得ることを目的とした。石炭灰原灰、熱処理物について比較したところ、熱処理物に関し溶出が抑制されていること、処理前後での含有量は変化していないことが分かった。また、処理前後において As の化学形態は 5 価、Cr の化学形態は 3 価で、変化していないことが分かった。

キーワード：石炭灰、規制対象元素、溶出

背景と研究目的：

石炭灰は、土壌資材や廃鉱山の埋め戻し材などで潜在的な有効利用の見込みがあるものの、微量成分の溶出（長期安定性）が懸念されること、利用の際には常時監視が必須で、コスト増が必至であることから工業的な二次利用が進んでいない。石炭灰に含まれる微量成分は、具体的には安全性に懸念があるため土壌環境下で使用する際に水中への溶出が規制されている元素のことであり、これら元素の規制値の基準を制定している法規として、水を使った溶出試験（土壌環境基準における環告第 46 号）がしばしば評価法の 1 つとして引用される。環告第 46 号における規制対象元素は As, B, Cd, Cr⁶⁺, F, Hg, Pb, Se の 8 元素であるが、石炭灰においてこの試験法で全ての規制対象元素の溶出量が基準値以下となるのはまれであり、使用する際にはこれらの溶出を抑制、もしくはこれらを除去する技術の確立と同時に、規制対象元素の溶出を規定する化学形態（存在状態）に関する情報が不可欠であり、放射光を用いた X線吸収分光法によるデータを含めた解析が必要となる。今回、石炭灰中の溶出規制対象元素（その中でも As, Cr）に関する知見（XAFS 測定・解析に基づく価数の情報）を得ることを目的とした。

実験：

石炭灰原灰、石炭灰に大気雰囲気中 900 °C 熱処理を施した試料、汚泥および肉骨粉を添加し大気雰囲気中 900 °C 熱処理を施した試料を測定した。まず、ICP-MS により As, Cr の含有量を把握し、環告第 46 号に基づく溶出試験を行い溶出量を把握した。XAFS 測定は、高輝度光科学研究センター（Spring-8）のビームライン BL14B2 で行った。試料は、メノウ製のすり鉢で粉碎後、25 mm 四方のジップロック袋に梱包して測定に供した。蛍光法 19 素子 SSD 検出による測定を行い、As に関しては EXAFS 領域までのスペクトルを得るように試みた。Cr に関しては XANES 領域しか解析に耐えうるスペクトルが得られないかもしれないが、測定しながら XANES に限定するなど進め方を検討した。モノクロメータの分光結晶は Si (111) を用い、As は K 吸収端 11.867 keV、Cr は K 吸収端 5.990 keV の励起エネルギーを用いた。それぞれの試料について、1 スペクトルの測定あたりにつきある程度の時間を掛け（1 時間程度）、複数回の測定したスペクトルを平均化した。また、As, Cr それぞれの標準試料は透過法で測定した。

結果および考察：

各試料の As, Cr 含有量および溶出試験の結果を表 1 に、As の標準試料と、各試料の XAFS スペクトルを図 1、Cr の標準試料と、各試料の XAFS スペクトルを図 2 に示す。

As, Cr の含有量は処理前後でほとんど変化が見受けられず、処理前後で溶出量が規制値以下となり

溶出が抑制できていることが分かった。また、XAFS スペクトルにおいて、XANES スペクトルを標準試料と比較することによって、As の価数は 5 価、Cr の価数は 3 価であり、処理前後によって価数が変化していないことが分かった。また、As, Cr とともに EXAFS の測定は解析に耐えうるスペクトルは得られなかった。濃度が低く、石炭灰が廃棄物であり、様々な化合物が混在しているからであると考えられる。

以上より、溶出抑制処理を施しても As, Cr の化学形態は変化せず、溶出量のみが減少していることが分かった。また、それら化学形態は安定な形態であるため、検討した溶出抑制処理が、石炭灰の工業的な二次利用にとって有用な手法であることが示唆された。

表 1. 各試料の As, Cr 含有量および溶出試験の結果

試料名	As 含有量 (ppm)	Cr 含有量 (ppm)	As 溶出量 (mg/L)	Cr ⁶⁺ 溶出量 (mg/L)
石炭灰原灰 (FAS-0001)	27	82	0.032	0.045
大気雰囲気中 900 °C 熱処理 (FAS-0002)	26	71	0.014	0.19
汚泥および 肉骨粉を添加し 大気雰囲気中 900 °C 熱処理 (FAS-0003)	21	100	<0.005	0.03
土壤環境基準	-	-	≤0.01	≤0.05

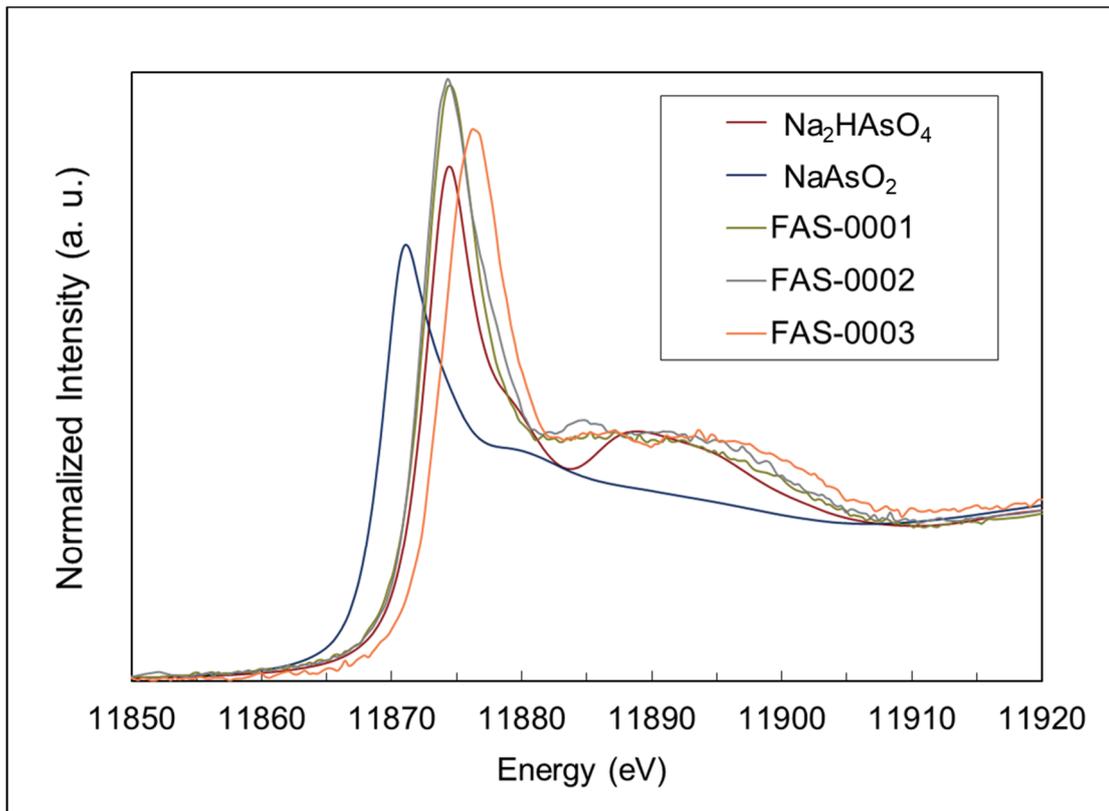


図 1. As の標準試料および各試料の XANES スペクトル

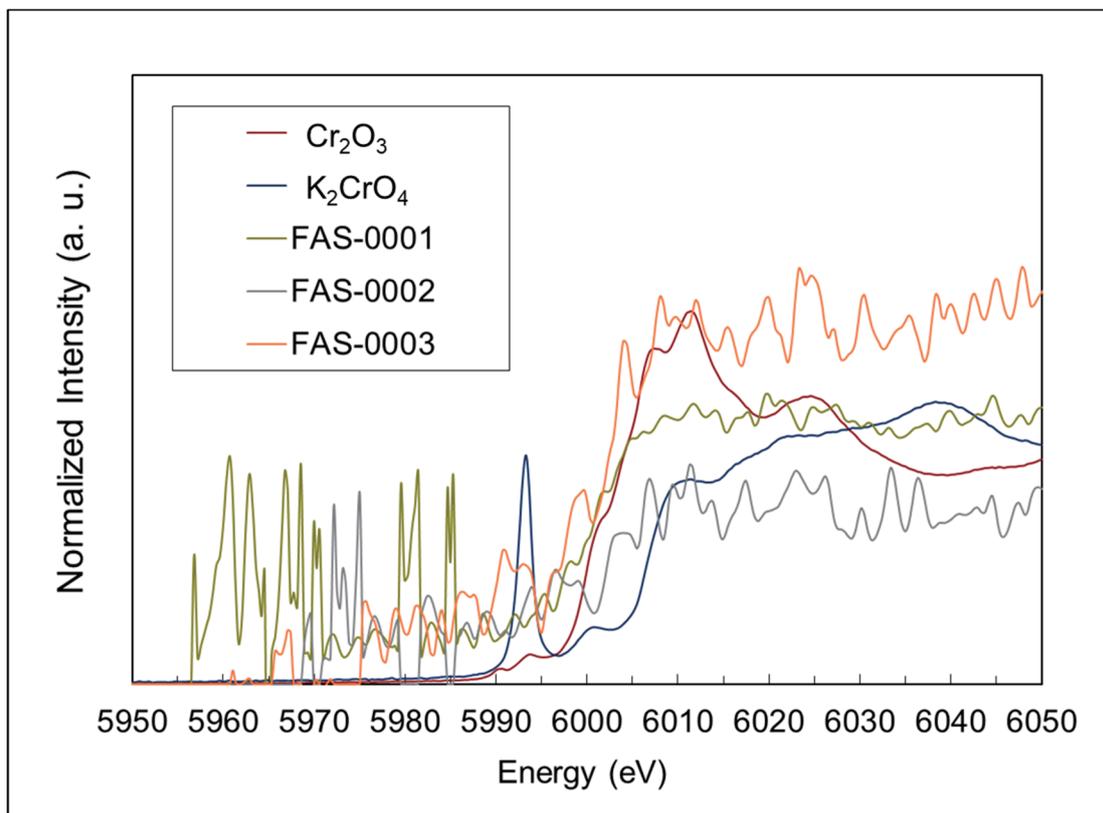


図2. Crの標準試料および各試料のXANESスペクトル

今後の課題：

今後は他の分析手法（XRD等マクロ的分析）も駆使して、溶出抑制メカニズムを明らかにしていくことが課題である。

謝辞：

本研究の一部は、東京農工大学との共同研究によって実施された。