

石炭灰の結晶化挙動を活用した 碎石微粒分の園芸用粒状土化の可能性について

FEASIBILITY STUDY ON PREPARATION OF HORTICULTURAL GRANULAR SOIL FROM WASTE FINE
STONE USING CRYSTALLIZATION REACTION IN COAL FLY ASH

和嶋隆昌*・中村誉**

by Takaaki WAJIMA, and Homare NAKAMURA

1. はじめに

碎石業では岩石の破碎等の工程で副産物として碎石微粒分が碎石生産量の約10 % (1700 万トン/年) 発生しており、埋立て処分場の不足にともない有効利用法が求められている¹⁾。碎石微粒分はカリウムなどの栄養塩を含む鉱物を含有する場合が多く、微粒分を粒状に固化することで赤玉土のような園芸用粒状土として有効利用できる可能性が期待できる。

一方、火力発電では燃料である石炭の燃焼により石炭灰が年間1200 万トン発生しており、2017年以降は発生量が横ばい傾向にある。東日本大震災以降、石炭火力発電はベースロード電源に位置づけられており、今後も発生する石炭灰の有効利用は重要な課題となっている^{2, 3)}。

石炭灰では1050 °C程度まで急速に加熱することでアモルファス相がクリストバライト化し、この結晶化作用により硬化する挙動が報告されている³⁾。この硬化挙動を活用することで細かい粉状の碎石微粒分を粒状に硬化できれば、大量に発生する産業副産物である碎石微粒分と石炭灰をフライアッシュ人工骨材製造プロセスと同様にロータリーキルンなどで連続的に処理することで⁵⁾、園芸用粒状土として有効利用できる可能性がある。

そこで、本研究では、その可能性を探るため、国内の様々な碎石微粒分を石炭灰と混合した急速加熱による硬化の可能性を検討した。得られた硬化体の最大荷重を比較し、石炭灰混合材料において留意すべき一つである溶出物の分析を行った。

2. 試料および実験方法

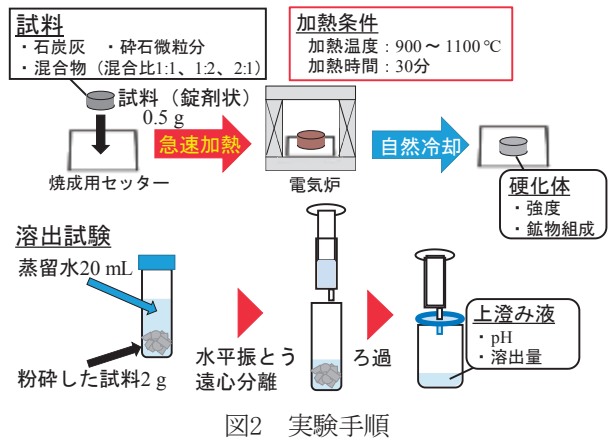
試料として石炭灰はフライアッシュⅡ種、碎石微粒分は国内の碎石業者から発生した11種類の微粒分を用いた。それぞれの化学組成と様子を表1と図1に示す。

* 千葉大学大学院工学研究院 准教授 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)、** 千葉大学工学部都市環境システム学科

レンジャーベンチ (MAZ-500N、IMADA製) を用いて、載荷速度30 mm/minで載荷し圧壊する最大荷重の測定を行った。また、加熱前後の各試料の鉱物組成を粉末X線回折装置 (XRD、MiniFlex600、Rigaku製) で同定した。

各試料からの溶出を環境庁告示46 号溶出試験を参考に次のようにして調べた。まず、硬化体試料を乳鉢と篩を用いて250 μ m以下に粉碎・分級し、粉碎した試料(2 g)を蒸留水(20 mL)とともに50 mLの遠沈管に添加し、200 min⁻¹で6時間振とうした。振とう後に3000 rpmで遠心分離した後に孔径0.2 μ mメンブレンフィルターでろ過を行い、得られた溶液のpHをpHメーター(D-73、Horiba)で、栄養塩であるカリウム、マグネシウム、カルシウムの溶出量を原子吸光分析装置(AAnalyst200、PerkinElmer)で測定を行った。また、代表的な土壤汚染物質とされるカドミウム、鉛、銅、セレン、ヒ素、ホウ素の溶出量を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP、Avio500、PerkinElmer製)で測定を行った。

なお、市販の赤玉土(RS)の最大荷重と溶出量を同様の方法で測定し、参考値とした。



3. 結果および考察

3. 1 石炭灰

加熱前後の石炭灰の外観とXRDパターンを図3と図4に示す。加熱温度900、1000、1100℃で石炭灰の硬化が確認され、加熱温度が高くなると硬化体の色は白くなる様子が観察された。石炭灰は、Quartz (SiO₂)、Lime (CaO)、Mullite (Si₂Al₆O₁₃)を含み、900、1000℃で加熱した石炭灰のXRDパターンは未処理と同様であったが、1100℃で加熱した石炭灰ではクリストバライト (SiO₂)のピークが新たに確認できた。なお、各加熱試料の最大荷重は、900℃で0.7 N、1000℃で5.0 N、1100℃で58.0 Nであり、クリストバライトの生成が確認された1100℃において大幅な最大荷重の増加が確認された⁴⁾。



図3 加熱前後の石炭灰の外観：(i)未加熱、(ii) 900℃、(iii) 1000℃、(iv) 1100℃

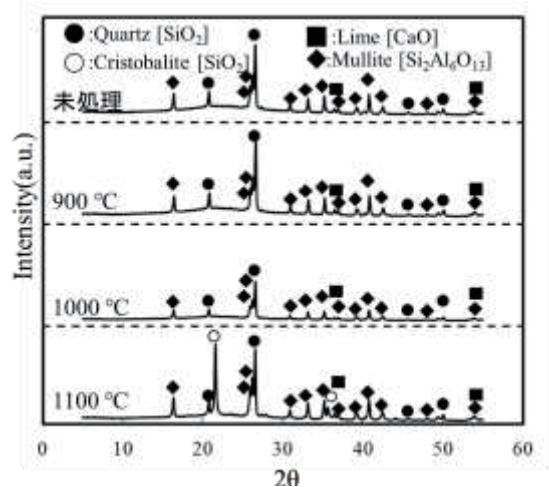


図4 加熱前後の石炭灰のXRDパターン

3. 2 砕石微粒分

1100℃で加熱した各試料の最大荷重を表2に示す。C AとC5、C7、C8、C9で硬化が確認され、他は加熱により硬化しなかった。

表2 硬化した試料の最大荷重

	CA	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
最大荷重	58.0	X	X	X	X	106.1	X	23.9	5.0	13.2	X	X

加熱前と900、1000、1100℃で加熱した後のC5、C7、C9の外観とXRDパターンを図5と図6に示す。各試料は加熱により白茶色になり、加熱温度が高くなるにつれて色が濃くなる傾向が見られた。加熱温度900℃でC5とC7ではムライトが、C9ではマグネタイトの生成が確認され、1000℃では試料中に含まれる粘土鉱物の一つであるマイカのピークが消失した。

900、1000、1100℃で加熱したC5、C7、C9の最大荷重を表3に示す。すべての試料で加熱温度が高くなると最大荷重が増加し、特に1000℃から1100℃で大幅に増加する傾向が見られた。

表3 加熱により硬化した試料の最大荷重(N)

	900℃	1000℃	1100℃
C5	4.2	37.2	106.1
C7	3.0	5.7	23.9
C9	1.0	3.3	13.2

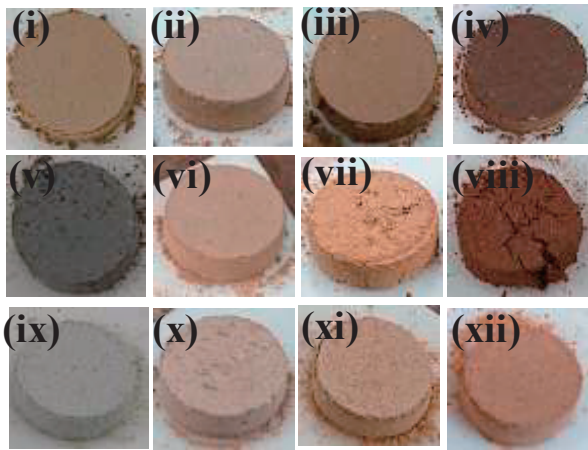


図5 加熱した試料の外観：

(i)C5、(ii)C5-900°C、(iii)C5-1000°C、(iv)C5-1100°C、
(v)C7、(vi)C7-900°C、(vii)C7-1000°C、(viii)C7-1100°C、
(ix)C9、(x)C9-900°C、(xi)C9-1000°C、(xii)C9-1100°C

加熱前と900、1000、1100°Cで加熱した後のCA、C5、C7、C9からのカリウム、マグネシウム、カルシウムの溶出量と溶出液のpHを表4に示す。すべての試料においてカリウムの溶出量は加熱により加熱前に比べて増加するが、900、1000°Cに比べて1100°Cでの加熱では溶出量が減少した。マグネシウムはすべての加熱物において2 mg/L以下と溶出量が少なかった。カルシウムはCAでは加熱により溶出量が減少し、C5、C7、C9では増加した。溶出液のpHは、CAでは加熱により減少し、C5、C7、C9で増加した。CAはクリストバライト化により各元素の溶出量が減少すると推察される。

表4 加熱硬化した試料からの溶出量と溶出液のpH

	Temperature (°C)	Elution (mg/L)			pH
		K	Mg	Ca	
CA		1.6	8.4	58.5	8.1
	900	9.5	1.7	43.9	7.5
	1000	7.0	0.3	23.2	7.3
	1100	0.7	0.6	2.5	7.4
C5		0.3	1.1	1.2	6.9
	900	25.1	0.7	0.8	7.1
	1000	37.6	0.7	5.5	7.0
	1100	1.7	0.3	7.2	7.1
C7		6.3	13.3	45.0	7.3
	900	18.1	0.2	51.7	12.0
	1000	1.1	0.2	193.4	11.2
	1100	0.3	0.3	116.5	11.0
C9		6.0	0.2	10.1	7.6
	900	24.3	0.4	38.0	9.9
	1000	10.8	0.3	31.0	9.5
	1100	1.7	0.1	20.7	9.3

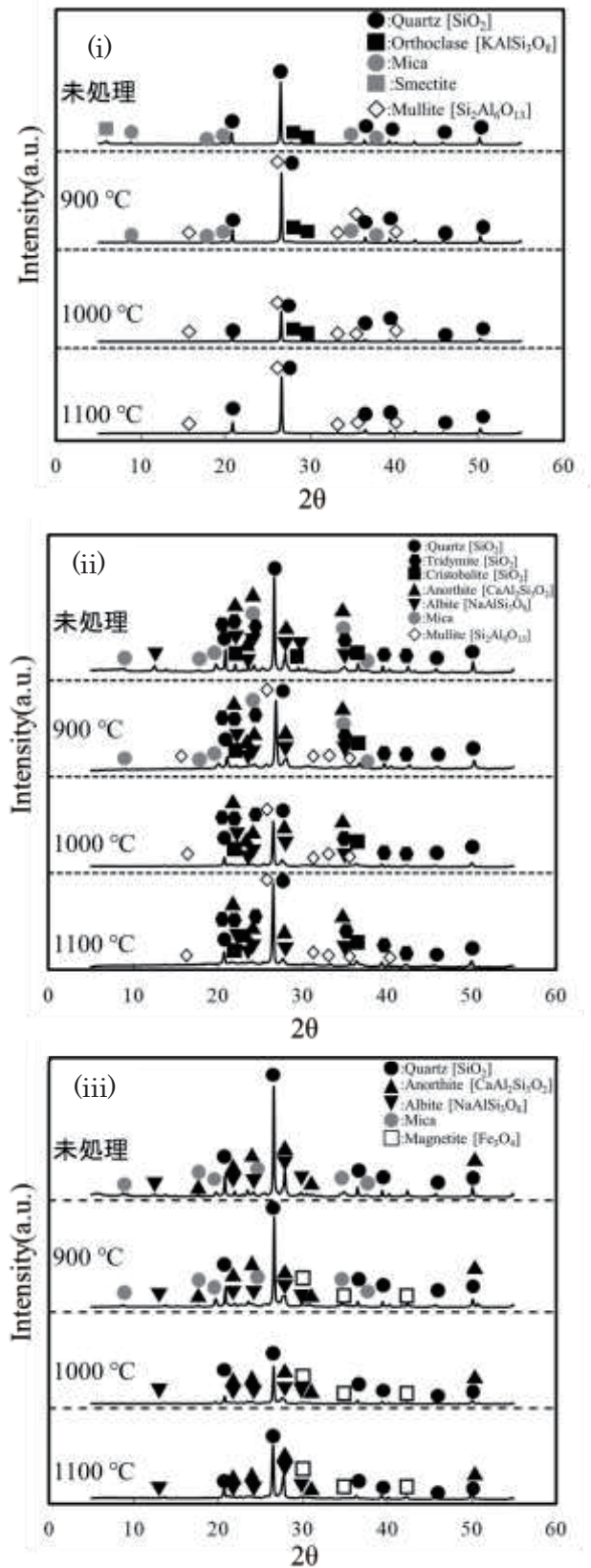


図6 加熱・硬化した試料のXRDパターン：

(i) C5、(ii) C7、(iii) C9

3. 3 混合物

1100℃の加熱で硬化した試料としてC9、硬化しなかった試料としてC11をそれぞれ選定し、各比率でCAと混合し、1100℃で急速加熱して得られた硬化体を調べた。

1100℃で加熱したC9、C11、CAとその混合物の外観とXRDパターンを図7と図8に示す。CAの混合により加熱物の色は白くなり、硬化しなかったC11はCAの混合により硬化することを確認した。C9とCAの混合物ではクリストバライトが、C11とCAの混合物ではクリストバライトとビーライトが生成することが分かった。



図7 加熱した試料の外観：

C9：CA (i)1:0、(ii)2:1、(iii)1:1、(iv)1:2、
C11:CA (v)1:0、(vi)2:1、(vii)1:1、(viii)1:2、(ix)0:1

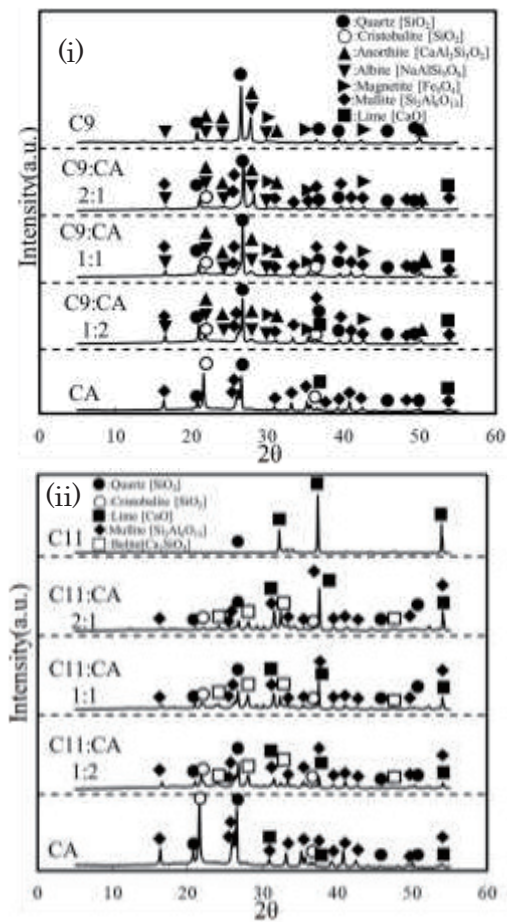


図8 加熱した混合物のXRDパターン：

(i) C9とCAの混合物 (ii) C11とCAの混合物

得られた硬化体の最大荷重を図9に示す。CAの混合により最大荷重が増加し、混合比に関わらず20 N以上の最大荷重を持つことが分かった。なお、参考値である赤玉土の最大荷重は18.8 Nであった。クリストバライトの結晶化により最大荷重の増加が起こり、碎石微粒分の硬化に利用できることが確認された。

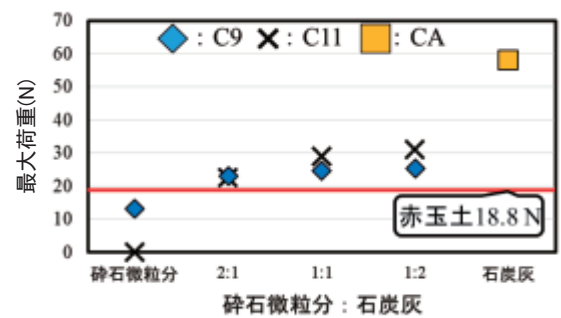


図9 石灰灰を混合し加熱した試料の最大荷重

1100℃で加熱した後のCAとC9、C11の混合物からのカリウム、マグネシウム、カルシウムの溶出量と溶出液のpHを表5に示す。すべての混合試料においてカリウムの溶出量は1-3 mg/L、マグネシウムは1 mg/L以下と溶出量が少なかった。カルシウムはCAの混合量が増えるにつれて溶出量が減少した。混合したCAによるクリストバライトの結晶化によりカルシウムの溶出が抑制されると推察される。なお、pHは混合による大きな変動は見られず、8以上のアルカリ性を示した。

表5 加熱硬化した試料からの溶出量と溶出液のpH

	Ratio	Elution (mg/L)			pH
		K	Mg	Ca	
C9		1.7	0.1	20.2	9.3
	2:1	1.5	0.3	11.7	9.9
	1:1	2.0	0.4	6.5	9.3
	1:2	1.4	0.4	2.8	8.0
C11		42.3	2.2	633.7	12.6
	2:1	2.3	0.2	856.3	13.0
	1:1	1.3	0.2	742.6	13.0
	1:2	1.9	0.2	741.8	13.0
CA		0.7	0.4	5.7	8.0
RS		22.4	0.9	2.4	6.1

このことから、CAの混合によりクリストバライトの結晶化が作用することで混合物の最大荷重が増加し、栄養塩を溶出する園芸用粒状土として利用できる造粒物を調製に利用できると考えられる。

1100℃で加熱した後のCAとC9、C11の混合物からのカドミウム、鉛、銅、セレン、ヒ素、ホウ素の溶出量を表6に示す。カドミウム、鉛、銅、セレンの溶出は土壤環境基準以下であったが、ヒ素、ホウ素が土壤環境基準以上の溶出が確認された。CAのクリストバライトの結晶化により硬化はできるが、ヒ素、ホウ素の溶出は抑制できないことが明らかになった。今後、ヒ素、ホウ素の抑制についても検討する必要がある。

e1, Vol. 78, pp. 1277-1282 (1999)

5) 石井國義、是石俊文、三原治郎、佐藤茂樹、照喜名二郎：石炭灰の人工軽量骨材化、日本化学会誌、Vol. 5、pp. 431-441 (1992)

(2021年9月17日受付 2022年1月31日受理)

表6 加熱硬化した試料からの土壤汚染物質の溶出量

	Ratio	Elution (mg/L)					
		Cd	Pb	Cu	Se	As	B
C9		< 0.01	< 0.01	< 125	< 0.01	3.1	0.32
	2:1	< 0.01	< 0.01	< 125	< 0.01	2.8	1.8
	1:1	< 0.01	< 0.01	< 125	< 0.01	2.2	1.9
	1:2	< 0.01	< 0.01	< 125	< 0.01	2.1	1.3
C11		< 0.01	< 0.01	< 125	< 0.01	0.1	0.38
	2:1	< 0.01	< 0.01	< 125	< 0.01	0.04	5.6
	1:1	< 0.01	< 0.01	< 125	< 0.01	0.04	6.8
	1:2	< 0.01	< 0.01	< 125	< 0.01	0.02	6.9
CA		< 0.01	< 0.01	< 125	< 0.01	1.4	2.4
RS		< 0.01	< 0.01	< 125	< 0.01	< 0.01	< 1
Standard		0.01	0.01	125	0.01	0.01	1

4. おわりに

本研究では、砕石微粒分を石炭灰の急速加熱によるクリストバライトの結晶化作用を用いて硬化させることで園芸用粒状土化の可能性を調べた。その結果、石炭灰と混合し1100℃で急速加熱することで微粒分を園芸用粒状土として利用可能な最大荷重に硬化できることが分かった。しかしながら、溶出試験において溶出液のpHはアルカリ性を示し、溶出成分としてヒ素、ホウ素の土壤環境基準以上の溶出が確認された。これらの硬化や溶出の挙動へのクリストバライト化の影響についての詳細なメカニズムは不明であり、今後、溶出の抑制を含めてメカニズムを解明し、新たな硬化技術の開発を目指していく予定である。

参考文献

- 1) 骨材資源工学会：骨材資源ハンドブック (2020)
- 2) 石炭エネルギーセンター：石炭灰全国実態調査報告書 (2021)
- 3) 日本フライアッシュ協会：石炭灰ハンドブック (2015)
- 4) M. Y. A. Mollah, S. Promreuk, R. Schennach, D. L. Cocke, and R. Guler: Cristobalite formation from thermal treatment of Texas lignite fly ash, Fuel, Vol. 78, pp. 1277-1282 (1999)