

## Ca 添加剤によるフライアッシュからの有害陰イオン溶出抑制

○仲摩 慎剛、田 全志、郭 柄霖、笹木 圭子  
九州大学大学院 工学府地球資源システム工学専攻

石炭火力発電所で排出されるフライアッシュ(FA)は、以前までは産業廃棄物とされていたが、近年ではセメントとの相性の良さから大部分が再利用されるようになった。しかし、路盤材やセメント混和剤といった用途で利用される際には、FA 中に元来含まれる有害微量元素が長期間の利用で環境中へ溶出することが懸念されている。現在、この有害元素の溶出抑制法として Ca 添加剤が有効であるとされているが、その溶出抑制のメカニズムが分かっていない。そこで本研究では、いくつかの Ca 添加剤を用いて溶出実験を行い、その結果から溶出抑制メカニズムを推定した。まずは、本研究で用いた FA のキャラクタリゼーションとして XRF、湿式元素分析、SEM、XRD、放射光分析(XANES)を行った。XANES スペクトルから、フライアッシュ中の有害元素 Cr, As, Se はそれぞれ Cr(III), As(V), Se(IV)として存在していることが分かった。溶出実験では、FA と超純水をポリボトルに入れ、4 種の添加剤(lime、gypsum、slag、HCD60)を有効 Ca 重量が等しくなるように加えた。これを振とうした後、得られた試料を固液分離し、溶液は pH や各イオン濃度を測定し、固体残渣は乾燥後、XRD で結晶相の同定、SEM で形態観察、TEM-EDX で元素分析を行った。また同様の実験を、セメントを加えて行い、固体残渣を TEM-EDX で元素分析した。実験結果から、高 pH 下で生成したエトリンガイトやハイドロカルマイトが有害イオンの不溶化に貢献していることが明らかとなり、これらが生成された系では有害イオンの濃度も環境基準以下に抑制された。セメントを加えた場合でも同様のメカニズムが推定された。

---

## 背景

### 土木材料分野におけるフライアッシュの活用



- フライアッシュ(FA)には石炭由来の有害元素(Cr, As, Se, B, F等)が含まれている
- FAを用いたセメントや地盤材を長期間利用することを考えると、FA中の有害元素が環境中へ溶出することが懸念される。

#### 研究の目的:

- FAから溶出する有害イオンを不溶化するのに最も効果的な添加剤を探索する
- 有害イオン不溶化のメカニズムを推定する。

#### 研究の戦略:

高pH条件下で、Ca材を添加することによって、エトリンガイトを生成し、有害イオンを不溶化→長期使用に耐える高付加価値材として用途拡大に貢献



エトリンガイトとは、Ca, Alを主要金属としてカラム型構造をとり、カラム間の空間に陰イオンをとりこむ代表的陰イオン交換体

## 実験方法

FA (g)	10.0		
additives	none	slag	HCD60
effective Ca weight ratio (-)	0	0.54	0.31
additive Ca (g)	0	1.16	1.16
additives (g)	0	2.15	3.77
H <sub>2</sub> O (mL)	60.0		

slag ... SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, etc.

HCD60, 60% Hydroxylated Calced Dolomite  
... Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO, CaCO<sub>3</sub>, etc.

<Mineralogical compositions of HCD60>

Ca(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgO	others
56.6(%)	24.43	5.80	11.26	1.90

## 結果および考察

### FAのキャラクタリゼーション

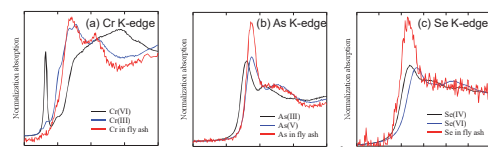


Fig. 1 XANES spectra of (a) Cr, (b) As and (c) Se K-edge.



Fig. 2 SEM image of the original FA.

Table. 1 Chemical compositions of fly ash by XRF and acid digestion.

XRF (wt %)							
N	Na	Mg	Al	Si	P	S	
0.6	0.13	0.44	18.7	59.93	0.59	0.7	
K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Ni	
2.98	3.03	2.47	0.07	0.03	9.56	0.06	
Co	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr	
0.03	0.04	0.18	0.02	0.03	0.2	0.08	

#### Acid digestion (mg/kg)

Cr	Se	As	F	B	
47	<0.5	13	<100	59	mg/kg
1	0.5	0.5	100	10	DL

- XANESスペクトルより、Cr, As, SeはFA中にそれぞれCr(III), As(V), Se(IV)として存在していることが分かった
- XRDの結果より、FAの主要な結晶相は石英(SiO<sub>2</sub>)とムライト(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>)であった
- SEM像では、アルミノシリケートの球状物質と2μm以下の粘土鉱物が大部分を占めていた
- FA中の有害元素(Cr, As, Se, B, F)の含有量はわずであった

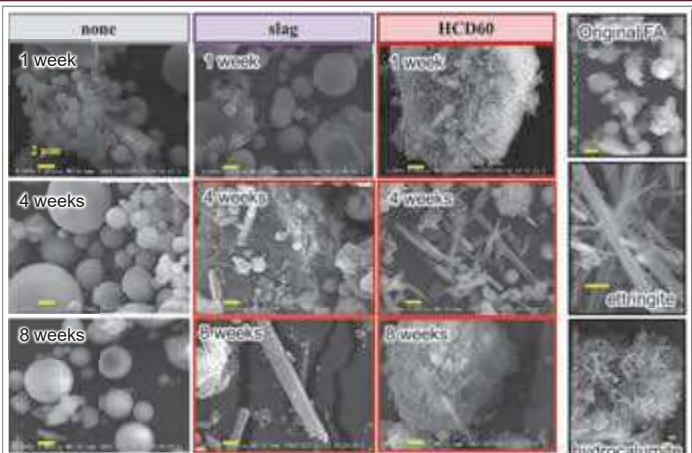


Fig. 5 SEM images of the solid residues after hydration of FA without additives and with slag or HCD60 at different intervals.

- 赤枠はXRDでエトリンガイトやハイドロカルマイトのピークが検出された試料であり、SEMでもエトリンガイトとハイドロカルマイトが確認された→形態的特徴とXRDの結果はよく整合している

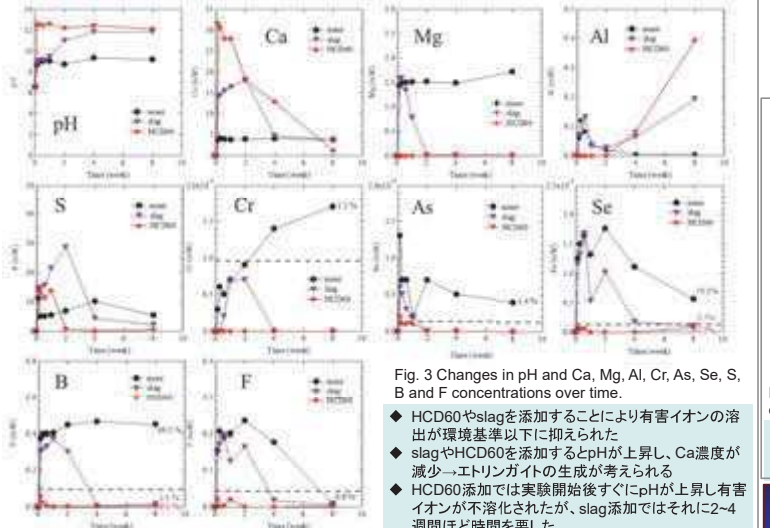


Fig. 3 Changes in pH and Ca, Mg, Al, Cr, As, Se, S, B and F concentrations over time.

- HCD60やslagを添加することにより有害イオンの溶出が環境基準以下に抑えられた
- slagやHCD60を添加するとpHが上昇し、Ca濃度が減少→エトリンガイトの生成が考えられる
- HCD60添加では実験開始後すぐにpHが上昇し有害イオンが不溶化されたが、slag添加ではそれに2-4週間ほど時間を要した

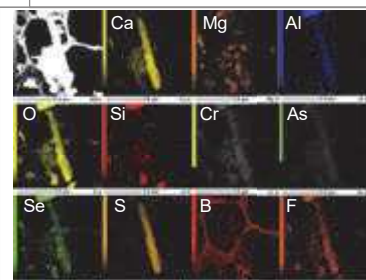


Fig. 6 TEM-EDX images of the solid residues after 56 day-hydration of FA in the presence of HCD60.

- エトリンガイトの構成元素(Ca, Al, O, S)とCr, As, Se, B, Fがオーバーラップ→これらの有害イオンはエトリンガイト中に取り込まれた

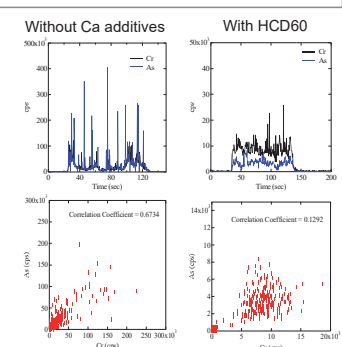


Fig. 7 LA-ICP-MS of the solid residues after 56 day-hydration of FA with and without HCD60.

## まとめ

- アルカリ条件ではフライアッシュからCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が溶出するが、Ca系の添加剤を加えると、一部はCa塩として沈殿する
- エトリンガイトやハイドロカルマイトは高pH下で生成し、これらの陰イオンを構造中に取り込む
- 添加剤中にMg(OH)<sub>2</sub>が存在するときはハイドロカルマイトの構造を安定化させる
- ハイドロカルマイトはその構造中に2個の陰イオンを取り込みやすい
- エトリンガイトは1個、2個どちらの陰イオンも構造中に取り込むことが出来る
- LA-ICP-MSの結果より、エトリンガイトが生成していなければ、CrとAsの間には相関性がある
- HCD60がフライアッシュからの有害イオン溶出抑制に最も効果的であった

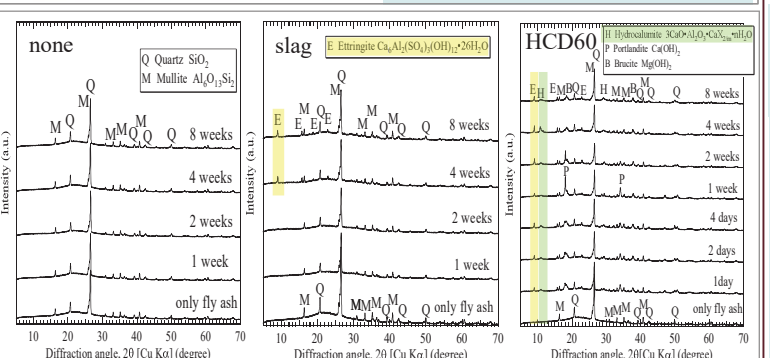


Fig. 4 Changes in XRD patterns for the solid residues after hydration of FA in the absence and presence of slag and HCD60 over time.

- 添加剤無しでは、結晶相の変化がなかった
- slag添加では、4週間後にエトリンガイトのピークが確認された
- HCD60添加では、1日後にはエトリンガイト及びハイドロカルマイトが生成された
- ↑エトリンガイトと同様に陰イオン交換体の一種