焼却灰からの規制物質の溶出抑制

王子製紙株式会社 基盤技術研究所*¹ 岩 崎 誠*²
 株式会社日本紙パルプ研究所 池 島 和 也
 王子コンスターチ株式会社 木 村 憲 司
 東京工業大学 応用セラミック研究所 岡 田 清

Reduction of Regulated Elements Leaching from Fly Ash

*Makoto Iwasaki**²

Advanced Technology Laboratory, Oji Paper Co., Ltd.*¹

Kazuya Ikeshima

Japan Pulp & Paper Research Institute, Inc.

Kenji Kimura

Oji Cornstarch Co., Ltd

Kiyoshi Okada

Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology

岩 崎 誠

池 島 和 也

木 村 憲 司

岡 田 清

Abstract

In this study, we investigated two methods to reduce the leaching amount of regulated elements (Fluorine, Boron, Chromium, Lead, Selenium, Arsenic etc) from fly ash. First method is to mix Paper sludge and Coal or Paper sludge ash as well as Coal ash. In order to control the component of fuel charging into incinerator. Second one is to control the heating temperature in the incinerator. Both methods were effective for reduction of regulated elements leaching from fly ash, which resulted in decreasing the quantity of fly ash discharged from mill as a wasted material. We assumed that CAS composed by CaO, Al₂O₃ and SiO₂ produced during burning fuels would react or capture some of regulated elements and this phenomena could bring into decreasing the leaching amount of regulated elements from fly ash.

Keywords : fly ash, leaching, regulated element paper sludge, coal, incinerator

分類 : X₂ 紙パルプ産業環境一般, X₇ 産業廃棄物

1. はじめに

工場から排出される PS (ペーパースラッジ), 石炭あるいは RPF などを燃焼した灰を, 土壌改良剤などに有効利用する際には, 灰に含まれる特定有害物質と特定されているフッ素, ホウ素および重金属などの溶出量を土壌汚染対

*¹〒135-8558 東京都江東区東雲 1-10-6/1-10-6

Shinonome, Koto-ku, Tokyo 135-8558, Japan

*²E-mail : makoto-iwasaki@ojipaper.co.jp

Fig.1 吸着メカニズム

策法で定めた基準値以下にする必要がある。溶出抑制技術として、灰に薬品を添加して特定有害物質と反応させ、その溶出を抑制する方法が簡便で、広く採用されている^{1),2)}。しかしながら、この方法は簡便である反面、灰の量が10～20%増加する欠点があり、その利用や埋立てに余分な負担が増える。これ以外に溶出量を基準値以下に低減するには、以下の方法が考えられる。

- ① 規制される物質の含有量が少ない燃料を選ぶ
- ② 炉内の燃焼時に、溶出抑制に効果のある薬品を添加する
- ③ 炉内で溶出抑制できる燃焼条件（燃料比率、燃焼温度）を選ぶ

このうち①については、燃料構成を選ぶことは集荷量およびコストの点で現実的とは言えない。②のような溶出抑制に効果のある薬品は、今のところ見当たらないし、実際に市販されてもいない。一方、③のように燃料比率や燃焼温度をコントロールすることは実作業を考えると難しい反面、燃焼後の灰が増えない利点がある。筆者の一人である岡田らは、製紙汚泥（PS）などを混合粉碎し、焼成温度を変えて非晶質のCAS（燃焼灰の主な元素成分であるCaO、 Al_2O_3 と SiO_2 成分で構成されるネットワーク構造で、3元素の頭文字の省略名。）と呼ばれる焼成物（図1のセラミックス浄化材）を作り³⁾、これを重金属あるいは富栄養化イオンを含有する排水中に適用したところ、それらが除去されることを見出している⁴⁾。燃焼後の灰を排水処理に適用する方法については、石炭灰を用いた加藤ら⁵⁾あるいはPS灰を用いた和嶋ら⁶⁾の報告があるが、岡田らの方法は、燃焼炉の中で燃料が燃焼する間にCASと呼ばれる焼成物を生成させ、そのCASを含む燃焼灰を排水処理に適用し、CASが排水中の重金属などを取り込むことを明らかにした点に新規性がある。しかしながら、燃焼中にCASが生成し、それに燃料に含まれる特定有害物質が反応もしくは取りこまれ、その結果、生成したCASを含む燃焼灰から、特定有害物質の溶出が抑制できるかについては検討されていない。これが可能になれば②の方法を取り組んだ方法と言えるし、さらに、炉の中で燃料を燃焼する際に、燃焼温度によってCASの生成が如何に変化するかが判れば、③の方法も取り込んだものと言えよう。そこで、主に珪素、

Table 1 実験に供した燃焼灰の化学組成

	CaO (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	MgO (%)	Fe_2O_3 (%)
石炭灰	5.0	26.0	47.4	1.6	10.2
PS灰	36.0	23.0	31.8	3.8	0.8

アルミニウム、カルシウムからなり、他の燃焼灰に比べてカルシウム分が多いPS灰（あるいはPS）と、PS灰に比べて珪素分が多い石炭灰とを混合してカルシウム、アルミニウム、珪素の成分比を変え、また、燃焼温度も変えて検討した。PSや石炭などが燃焼すると、燃料に含まれる炭素が燃焼する際に、空隙が生じ、その結果、空隙率の高い生成物になり、溶出抑制力が向上するものと予想されるが、ラボでは臭気の問題があるので、燃焼灰（PSの代わりにPS灰、石炭の代わりに石炭灰）を使用した方法についても以下の条件でサンプルを作製し、それに含まれる特定有害物質の溶出挙動を調査した。

なお、ここでは燃料を燃焼するだけではなく、CASの生成とCASと特定有害物質の相互作用に注目しているので、以下の記述では、「燃焼」の代わりに「焼成」との用語を使用する。

2. 実 験

2.1 PS灰と石炭灰との混合・焼成実験

1) マッフル炉を用いて、石炭灰（A工場、粉体）およびPS灰（B工場、粉体）をそれぞれ、実機並みの800℃で約10時間焼成し、CAS試料を調製した。また、石炭灰とPS灰を質量比1:1で混合し、800℃で同様に焼成し、調製した。さらに、石炭灰とPS灰を質量比1:1で混合し、その後、ペレット化すると更に溶出抑制が進むと考え、ペレットに成形した後、同一温度（800℃）で同様に焼成し、調製した。

2) ペレット化の方法は、一軸加圧法で100 MPaの成形圧で行った。作製した試料のペレット径は10 mmである。

3) 同じ工場のロットの異なるPS灰と石炭灰を用いて1:1に配合し、粉体のままルツボに入れて、マッフル炉で焼成条件は3水準（800, 900, 1,000℃）で約10時間処理し、CAS試料を調製した。

なお、溶出試験は、作製したサンプル量の関係から、環境省告示18号の公定法⁷⁾の1/10スケールで行った。実験に供したPS灰と石炭灰の化学組成（数種類使用したため平均値）は、表1のとおりである。なお、クロムは六価クロムで規制されているが、分析法が煩雑である。一方、全クロム（六価クロムと三価クロムの合計）の分析は簡便であり、さらに、全クロムの溶出量が基準値以下であれば、六価クロムの場合は明らかにそれ以下となることから、ここでは六価クロムの代わりに全クロムで評価した。

2.2 PS（炭化品）と石炭灰との混合・焼成実験

B工場からのPSの適当量をルツボに取り、マッフル炉

Table 2 PS 灰と石炭灰との混合焼成

灰の種類	温度 (°C)	pH	溶 出 量 (mg/L)					
			F	B	T-Cr	Pb	Se	As
PS 灰	800	10.2	0.1	<0.1	1.19	<0.01	<0.01	<0.01
石炭灰	800	10.2	3.1	9.1	<0.01	<0.01	0.03	<0.01
PS 灰/石炭灰	800	9.5	0.2	0.9	<0.01	<0.01	0.03	<0.01
PS 灰/石炭灰 (ペレット)	800	9.8	<0.1	0.7	0.59	<0.01	<0.01	<0.01

Table 3 PS 灰と石炭灰との混合焼成テスト

燃焼 温度 (°C)	pH	溶出量 (mg/L)					
		F	B	T-Cr	Pb	Se	As
800	10.2	0.4	1.4	<0.01	<0.01	0.02	0.03
900	9.2	0.1	1.4	<0.01	<0.01	<0.01	0.06
1,000	8.5	<0.1	1.1	<0.01	<0.01	<0.01	0.05

で焼成する際の臭気低減のため、ガス直火を用いて 200 から 300°C で予め炭化した後、冷却し、それを A 工場の石炭灰に比率を変えて混合し (0% = 石炭灰のみ, 50%, 60%, 65%, 100% = 炭化 PS のみ), 温度は 800, 850, および 1,000°C を変えて、それぞれ 10 時間焼成し、CAS 試料を調製した。溶出試験などは上記と同様に行った。

3. 結果および考察

3.1 PS 灰と石炭灰との混合 (粉体品, ペレット化品) の効果

PS 灰と石炭灰とを単独,あるいは 1:1 で混合した粉体品およびペレット品を 800°C で焼成して、焼成物 (灰) に含まれる特定有害物質の溶出挙動から、PS 灰と石炭灰との混合による効果を調査した。その結果を表 2 に示す。

PS 灰と石炭灰とを混合することによって、PS 灰では基準値を超える全クロム (六価クロム基準値 0.05 mg/L 以下) および石炭灰では基準値をオーバーするフッ素 (基準値 0.8 mg/L 以下) とホウ素 (同 1.0 mg/L 以下) の溶出量が、それぞれ減少した。この減少幅は、両者を当量混合することによる希釈以上である。ただ、混合品のセレン (基準値 0.01 mg/L 以下) の溶出量は、石炭灰単独と同程度であり、混合の効果は見られなかった。また、粉体をペレット化することで溶出抑制がさらに改善すると考えたが、ペレット化しない場合に比べて溶出量に顕著な差が見られなかった。これは、ペレットの強度が低かったためか、溶出試験 (灰の 10 倍量の水で、6 時間震とうする) の際に粉体化したものと考えられる。

3.2 PS 灰と石炭灰との混合品 (粉体) への焼成温度の影響

上記のように、PS 灰と石炭灰を混ぜることで、溶出抑

制の効果が見られたので、同じ工場のロットの異なる PS 灰と石炭灰を用いて 1:1 に配合し、焼成温度を変えて (800, 900, 1,000°C), 温度の溶出抑制への影響を調べた。その結果を表 3 に示す。

フッ素およびセレンの溶出量は、焼成温度を上昇させると明らかに減少した。一方、ホウ素の溶出抑制への温度の影響は明確ではなかった。この点については、溶出 pH が影響している可能性が高い。なぜならば、温度上昇によって pH が低下しており、通常、pH が低下するとホウ素の溶出は増加する⁸⁾からである。全クロムおよび鉛は、どの温度でも溶出はほとんど (検出限界以下) 見られず、表 2 の PS 灰と石炭灰を 800°C で焼成した場合と同じ結果であった。一方、砒素は温度の上昇によって、増加する傾向にあったが、これも溶出 pH に依存した現象と言えよう。以上のように、焼成温度も溶出抑制への影響が認められたが、その影響の程度は、元素によって異なることが判った。

なお、表 2 に示す焼成テスト結果と表 3 に示す焼成テスト結果とで、同じ工場の PS 灰あるいは石炭灰を使っているが、絶対値が異なるのは、灰の品質のパラツキによるものである。

3.3 PS (炭化品) と石炭灰との混合・焼成の影響

上記のテストでは PS をマッフル炉で焼成させると、臭気問題が出るので、PS の代わりに PS 灰を使用した。しかし、PS 灰よりも PS を用いて焼成する方が、燃料に含まれる有機物が燃焼して空隙が生じ、その結果、空隙率の高い灰になるので、公定法で定められた 6 時間の溶出試験の際に溶出する特定有害物質を吸着あるいは反応する能力が向上するものと予想される。そこで、PS の代わりに、PS を予め炭化させ、その炭化 PS の炭素が焼成の際に空隙を作らせることを期待して検討した。すなわち、工場からの

Fig. 2 石炭灰比率と F 溶出挙動

Fig. 3 石炭灰比率と B 溶出挙動

PSを炭化し、それに石炭灰の比率を変えて混合した後、温度を変えて焼成し、焼成後の灰からのフッ素、ホウ素、全クロム、鉛、セレンおよび砒素の溶出挙動を調査した。

その結果を図2から図7に示す。これらの図では、X軸には石炭灰（図にはCFAと記載）の混合比率を、Y軸には焼成温度を示し、図中の○の中の数値は、溶出試験での溶出量を示している。なお、図の中にある点線は、各元素の基準値を示しているが、データ数が少ないので、厳密な意味での境界を示したものではなく、理解しやすくするために便宜的に引いたものである。

フッ素は、図2に示すように、石炭灰（図ではCFAと表示）100%では、温度が800℃では基準値を超える溶出量（3.1 ppm）になるが、温度が1,000℃になると0.2 ppmと基準値（0.8 ppm）以下になった。したがって、CFA 100%でも、900℃前後にすれば、溶出量は基準値以下になることを示唆している。一方、CFAの比率が低くなると溶出量は低下し、少なくとも50%以下では、どの温度でも基準値を越えることはない。この結果から、フッ素は石炭由来であることがわかる。以上のことから、石炭を燃料にする場合には、PSあるいはPS灰を少なくとも30%程度、好ましくは50%程度混合すれば、どの焼成温度でもフッ素の溶出基準をクリアでき、また、石炭だけを使う場合でも、温度を通常よりも高温（900℃前後）にすれば、フッ素の溶出基準をクリアできる可能性がある。この結果は、表3の結果と合致している。

ホウ素は、図3に示すように、CFAの比率が低くなるほど溶出量は低下し、フッ素の場合と同様に石炭由来と考えられる。焼成温度の影響については、CFA 100%の場合、温度が800℃から1,000℃に上昇に伴い溶出量は9.1 ppmから7.6 ppmに減少するが、それでも基準値（1 ppm）は超えている。CFA 50%の場合には、800℃では溶出量は0.1 ppmと少ないが、850℃では0.9 ppmとなり、900℃で1.4 ppmと最大になり、1,000℃では若干低下し1.1 ppmとなった。ただ、温度の影響は表3のような高温ほどホウ素の溶出量が若干低下する結果とは異なっており、

原料のバラツキ、溶出pHの違いあるいは炭化品と未炭化品との差が影響している可能性がある。CFAの比率が40%になると、明らかに800℃の方が850℃の場合よりも溶出量は少なく、それ以下の比率でも同様であった。この結果から、石炭を燃焼する場合、石炭100%では、どの温度でもホウ素の溶出抑制は難しいが、PSあるいはPS灰を60%以上混合し、通常の800℃程度あるいはそれ以下の温度で焼成すれば、ホウ素の溶出基準をクリアできる可能性がある。

全クロムは、図4から、CFAの比率が0%（すなわちPS 100%）では溶出量は大きい。高温になると11.9 ppmから3.9 ppmへ減少する傾向にある。40%以上になると、溶出はほとんど見られず、このことから、クロムはPS由来と考えられる。また、この範囲では、どの温度でも全クロムの溶出量は0.01 ppm以下であることから、六価クロムでも0.05 ppmの基準値は充分にクリアすることになる。この結果は、表3の結果とも合致している。以上のことからPSを燃料にする場合には、石炭あるいは石炭灰を40%以上加えて焼成すれば、六価クロムの溶出基準は充分にクリアできる可能性がある。

鉛は、図5から、CFAの比率が40%以下の領域では、どの温度でも、溶出量は0.01 ppmの基準値を超えることはなく、表3の結果とも同じである。また、40%以上の領域でも、少なくとも900℃以上の焼成温度であれば、基準値をクリアできる可能性がある。

セレン（図6）は、CFAの比率が40～50%で、温度が850℃の場合にだけ、溶出量が基準値（0.01 ppm）を超えるが、それ以外では超えていなかった。一方、砒素（図7）は、CFAの比率が50%で、温度が900℃以外では、溶出量は基準値（0.01 ppm）以下であり、特異な溶出挙動がある。

ただ、この結果は、表3の結果とは異なり、炭化のあるなしなどの差など、更なる検討が必要である。

Fig. 4 石炭灰比率と全 Cr 溶出挙動

Fig. 5 石炭灰比率と Pb 溶出挙動

Fig. 6 石炭灰比率と Se 溶出挙動

Fig. 7 石炭灰比率と As 溶出挙動

3.4 X線回折による混合品からの溶出挙動に及ぼす焼成温度の影響調査

燃焼灰あるいはその炭化品を混合し、焼成温度を変えることで、当初予想したように、特定有害物質であるフッ素、ホウ素、および重金属の溶出挙動を変えることができることが判った。そこで、上記と同じように配合したものを、焼成温度を 800℃、900℃、および 950℃ に変え、それぞれの焼成灰について X 線回折 (XRD) を行い、灰の構造が温度によって、どのように変化したのかを調べた。その結果を図 8 から図 10 に示す。これらの図の中での主なピークは、タルク ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, $2\theta = 9.4$ 度)、ムライト (Al_2SiO_5 , $2\theta = 16.3$ 度)、クオーツ (SiO_2 , $2\theta = 26.5$ 度)、アノーサイト ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $2\theta = 27.5$ 度)、カルサイト (CaCO_3 , $2\theta = 29.4$ 度)、およびゲーレンナイト ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $2\theta = 32.4$ 度) である。

温度の影響を見ると、800℃ (図 8) では非晶部分が多いが、900℃ (図 9) になると、それが急激に減少し、結晶化が進み、ゲーレンナイトやアノーサイトなどの結晶ピー

クが顕著になる。この傾向は 950℃ (図 10) でも、さらに顕著になるが、ゲーレンナイトやアノーサイトのピーク強度比は、ほとんど変わらない (図 11)。今のところ、非晶性の CAS が特定有害物質を取り込み、溶出抑制を正在と考えているので、非晶部分が多く、結晶化がまだ進んでいない 800℃~900℃ 付近が、規制物質の取り込みには最適と考えられる。ホウ素の場合に見られた、溶出量が 800℃ では少なく、温度が上昇すると増加するとの結果 (図 3) と一致しているが、それ以外の元素については、はっきりとした相関が見られない。これは、CAS と各元素の相互作用に違いがあることを示唆している。

4. ま と め

- ① 燃焼灰あるいはその原燃料を混合し、カルシウム、アルミニウムおよび珪素の組成を変えることによって、特定有害物質の溶出を抑制できることが見出された。
- ② 焼成温度についても、特定有害物質の溶出への影響があり、温度をコントロールできれば、燃料が同じで

Fig.8 800℃ 焼成灰の XRD パターン

Fig.9 900℃ 焼成灰の XRD パターン

あっても、焼成灰からの特定有害物質の溶出を抑制できる可能性がある。ただ、元素によって影響が異なり、フッ素には有効である。

- ③ 非晶性の CAS 生成による重金属の取り込みを想定しているが、X 線回折によれば、800 から 900℃ にかけて、結晶化が進むので、800℃ 以下の方が良いことになり、ホウ素の溶出挙動と一致する。

- ④ 温度の影響については、影響が元素によって異なっており、機構も含めて更なる検討が必要である。

References

- 1) Inoue K., et al (Oji Paper Co., Ltd) : JP Patent 2006-181535
- 2) Mizuwatari H. and Inoue R. : JP Patent 2001-259570
- 3) Okada K., et al (TOKYO INSTITUTE of TECHNOLOGY)

Fig.10 950℃ 焼成灰の XRD パターン

Fig.11 焼成温度の結晶ピーク強度への影響

OGY) : JP Patent 2004-51457

- 4) Okada K., et al : J. Material Chem 13 (3) 550 (2003)
- 5) S. Kato and H. Kimura : JAPAN TAPPI JORNAL 25 (4) 10 (1971)
- 6) Wajima T. and Ikegami Y. : Proceedings of Material Cycles and Waste Management 15 (4) 11 (2004)

- 7) Japanese Environmental Department, Environmental Standard on the Contamination of Soil, Notice of the Environmental Dept. No 18 (2001)
- 8) M. Iwasaki, et al : Pan Pacific Conference Proceedings, 2006, p 105-110

(受理: '10.4.1)

JAPAN TAPPI JOURNAL accepts scientific papers written either in Japanese or in English. We, JAPAN TAPPI, translate them into the other of the two languages (Japanese into English and English into Japanese) and print them in addition to the originals under the permission of the authors. We believe that this service of translation will help our subscribers to find and understand the scientific value of the original paper more clearly, and will contribute to the development of science and technology in the paper industry.

- Regarding figures and tables, refer to the original article in Japanese.
- The copy right of the translated version belongs to JAPAN TAPPI.
- If there is any inconsistency between the two versions, the original is always true.
- JAPAN TAPPI is not responsible to any outcomes based on the translated version.

1. Introduction

Paper sludge (abbreviated as PS hereafter) that is discharged from mills and ashes that are residues of burning coal and RPF are commonly utilized as soil amendment. As they contain specific hazardous elements like fluorine, boron and heavy metals in most cases, it is requested to reduce leaching of those hazardous elements below the levels defined by Soil Contamination Countermeasures Act. As a method of preventing leaching, some chemicals are added to ashes to make them reacted^{1,2)}. Though the method is easy to do, the volume of ashes is increased by 20–30 percent, and the extra cost of handling for utilization like land fill is needed. There are some probable methods of reducing leaching below regulated levels other than the chemical fixing.

Candidate methods are :

- ① Selectively using fuels which contain regulated elements at low contents
- ② Charging effective chemicals to a furnace at combustion.
- ③ Controlling combustion conditions of furnace (a ratio of fuels and burning temperature) so that leaching is suppressed.

Regarding the first candidate, selecting fuels by their components is not practical because of limited supplies and extra costs. Chemicals satisfying the second candidate are not commercially available yet. The third candidate of controlling a ratio of fuels and burning temperature would be difficult in usual mill operation. It, however, has one advantage of not increasing final ash volume. Okada, one of the authors of this paper, grinded mixed PS, and produced amorphous CAS at different combustion temperatures³⁾. CAS is an abbreviation for compound mostly consisted of CaO, Al₂O₃ and SiO₂ in a network structure, taking each capital of the elements in order for naming. His concept of CAS is shown in Fig. 1, and is called ceramic purifier. He treated effluent containing heavy metals or enrichment ions with it and found that it removed those impurities⁴⁾.

Regarding using residual ashes after combustion for effluent treatment, Kato et. al⁵⁾ reported on using coal ashes

and Wajima et al. did with PS ashes⁶⁾. The new thing in Okada's research was that CAS was produced intentionally during combustion in a furnace and resultant ashes that contained CAS could take away heavy metals from effluent. CAS produced during combustion may also react with specific hazardous elements in fuel and resultant residual ashes may suppress their leaching. He, however, did not study whether it would occur or not. If it is possible, the process will satisfy the second candidate method. Furthermore, if CAS formation is controlled by combustion temperature in furnace, it will also satisfy the third candidate. Therefore, PS ash (or PS) which consisted mostly of silicon, aluminum and calcium and was rich with calcium compared to other ashes, and coal ash which was rich with silicon compared to PS ash, were mixed at different ratios and burned at different temperatures. Then, the resultant products were tested for their ability of suppressing leaching.

When PS and coal are burned, carbon in them is consumed so that their residual ashes will become porous. This porous structure will improve the ability of suppressing leaching. However, bad odor discharged during combustion is troublesome in a lab. So, we used ashes (PS ash in stead of PS and coal ash in stead of coal), prepared samples and studied their leaching behaviors as the other set of experiment.

As we were interested in not only combustion but also formation of CAS and its interaction with specific hazardous elements, we use the term "incineration" in stead of combustion.

2. Experiment

2.1 Incinerating PS ash, coal ash and their mixture

1) CAS samples were prepared by incinerating coal ash and PS ash, respectively, in a muffle furnace at 800°C, which was the temperature in usual mill operation, for about 10 hours. The coal ash was delivered in powder from A mill, and PS ash was also supplied in powder from B mill. Then, the coal ash and the PS ash were mixed at the ratio of 1 : 1, and were also incinerated at 800°C in the same way. If the ashes were pelletized before incineration,

the leaching might be more suppressed. So, the mixture of the coal ash and PS ash of which ratio was 1 : 1 was pelletized and then incinerated in the same way at the same temperature (800°C).

2) The pellet was formed in one way pressurizing at 100 MPa. Its diameter was 10 mm.

3) The PS ash and the coal ash, both of which were from the same mills, but of different lots, were mixed at the ratio of 1 : 1, were put in a cubicle and were incinerated at three different conditions (800, 900 and 1000°C) in a muffle furnace for about 10 hours to get CAs.

The leaching test was done according to the official method in No. 18 Announcement by the Ministry of Environment with one tenth of the instructed volume, because of our small available sample volumes. The PS ash and the coal ash had chemical compositions shown in Table 1. Please note that they were their averages, as several different lots were used in our experiment. Though chromium of six valences is regulated under the law, its method of determination is very laborious. On the other hand, total chromium, which is the sum of chromium of six valences and chromium of three valences, is easily determined. If the amount of total chromium leached out is less than the value of the regulation, it is clear that the leaching of chromium of six valences definitely satisfies the requirement. So, we measured total chromium in stead of chromium of six valences in our experiment.

2.2 Incinerating mixtures of PS ash (carbonized) and coal ash

The PS ash from B mill was placed in a cubicle, and was carbonized at 200–300°C by direct gas heating to prevent bad odor discharge during incineration in a muffle furnace. After cooled, it was blended with the coal ash from A mill at different ratios, and incinerated at different temperatures for about 10 hours to get CAs. The ratio was 0% (only coal ash), 50%, 60%, 65% and 100% (only carbonized PS). The temperature was 800, 850 and 1,000°C.

3. Result and discussion

3.1 Effect of mixing PS ash and coal ash (in powder and pelletized)

The PS ash, the coal ash and the mixture of them at the ratio of 1 : 1, one in powder and the other in pellet, were incinerated at 800°C. The effect of mixing PS ash and coal ash on the leaching of specific hazardous elements in the incinerated product (ash) was investigated. The result is in Table 2.

The PS ash alone, after incineration, leached out total chromium at the concentration more than its regulation value (0.05 mg/L based on chromium of six valences). The coal ash alone, after incineration, leached out fluorine at the concentration more than its regulation value (0.8

mg/L). When they were mixed together, the resultant product ash had less leaching in the both elements than the individuals did. These reductions were more than reductions expected by mixing them together. Regarding selenium, of which regulation value was 0.01 mg/L, the mixed product had leaching almost the same to that of the coal ash alone and the mixing effect was not observed. Though we assumed that leaching would be suppressed by pelletizing, the pelletizing did not cause significant improvement. It was because the pellet was not strong enough and was broken down to powder in the leaching procedure (shaking for 6 hours in water of which volume was ten times of the pellet).

3.2 The effect of incineration temperature on the mixture of PS ash and coal ash (powder)

As mixing PS ash and coal ash together effectively suppressed the leaching as demonstrated in above, the influence of incineration temperature was studied, using PS ash and coal ash both of which were of different lots from the same mills respectively. The temperature was 800, 900 and 1,000°C. The result is in Table 3.

Regarding fluorine and selenium, their leaching amounts clearly declined as the temperature increased. On the other hand, the influence of the temperature on the leaching of boron was not evident. The pH at leaching might be operative. The pH went down as the temperature increased, and it was reported that the lower pH increased the leaching of boron⁸⁾. The leaching of chromium and that of lead were almost negligible (below detective levels), independent of the temperature, and they were the same to those under 800°C in Table 2. Though the leaching of arsenic tended to increase along with the temperature, it might be dependent on pH. In summary, the incineration temperature affected the leaching, and its effect was specific to elements.

Comparing data in Table 2 with those in Table 3, you will find that absolute values were not the same. It meant that the quality of the ashes delivered to us was not always the same.

3.3 PS (carbonized) and coal ash, and the effect of mixing and incineration

In the experiment until this part, PS ash had been used instead of PS, as PS discharged bad odor during incineration in a muffle furnace. It was expected that PS would be turned to be more porous product than PS ash while organic matters in PS were incinerated. This expected porous structure might help absorb and react specific hazardous elements during leaching test which was requested to last for 6 hours. Therefore, by carbonizing PS beforehand, its carbon might work to develop a porous structure during incineration. So, PS from the mill was carbonized. Then the carbonized PS was mixed with the coal

ash at different ratios and was incinerated at different temperatures. The resultant ash products went through leaching tests and the behavior of elements, fluorine, boron, total chromium, lead, selenium and arsenic was studied.

The results are depicted in Figures from 2 to 7. Their x axis represents the mixed ratio of the coal ash (abbreviated as CFA in figures), and their y axis represents the incineration temperature. A number in a circle (○) indicates the amount leached in the leaching test. A dotted line in each figure means the boundary of the regulation value of each element, though it is not so strict due to insufficient numbers of data, and is rather to help understand their trends.

As for fluorine in Fig. 2, the ash product which made from 100% coal ash (CFA in the figure), under the incineration of 800°C, leached out 3.1 ppm of fluorine which was more than the regulation value. It was reduced to 0.2 ppm under the incineration of 1000°C, and was below the regulation value (0.8 ppm). It was suggested that, even with the ash product from 100% CAF, the leached amount would be below the regulation value if incinerated at about 900°C. The leached amount declined along with lower CAF ratios, and it was less than the regulation value at any temperatures, as long as CAF was less than 50%. The fact suggested that fluorine came from the coal ash. When coal is burned as fuel, PS or PS ash should be mixed with it at least by 30%, preferably 50%, and it will satisfy the regulation for fluorine leaching at any incineration temperatures. If coal is only a sole fuel, the higher temperature (about 900°C) will also be effective to clear the regulation. It coincided with the result in Table 3.

Regarding boron, its leached amount declined along with lower CFA ratios, as illustrated in Fig. 3. It also came from coal. With the ash from 100% CAF, increasing the incineration temperature from 800°C to 1,000°C reduced the leached amount from 9.1 ppm to 7.6 ppm. But, it was still more than the regulation (1 ppm). With the ash from 50% CAF, the leached amount at 800°C was small and 0.1 ppm. It increased to 0.9 ppm at 850°C and to 1.4 ppm at 900°C and then reduced a little to 1.1 ppm at 1,000°C. The behavior was different from one shown in Table 3, where higher temperature gradually reduced leached amount. Factors like variation of quality in lots delivered to us, difference in pH at leaching and whether it was carbonized or not might be influential to the contradiction. With the ash from 40% CAF, the leached amount was smaller at 800°C than at 850°C. This trend was observed with ashes of which CAF was less than 40%. The result suggested that the leaching of boron could not be controlled at any temperatures if coal is burned as a sole fuel. If PS or PS ash is mixed with coal at the ratio over 60%, and is burned at the temperature of about 800°C or less that is usual in

mill operation, the leaching of boron will be cleared,

Regarding total chromium, as depicted in Fig. 4, its leaching was large at the CAF ratio of zero%, which meant 100% PS. By increasing the temperature, the value went down from 11.9 ppm to 3.9 ppm. In the range of over 40%, the leaching was scarcely observed. It was concluded that chromium was originated from PS. As the leaching amount was below 0.01 ppm at any temperatures in that range, the regulation of 0.05 ppm for chromium of six valences was definitely cleared. This result corresponded to that in Table 3. When PS is incinerated, the regulation of 0.05 ppm for chromium of six valences will be satisfied by blending coal or coal ash to PS at the ratio of more than 40%.

Regarding lead, as depicted in Fig. 5, its leaching amount was less than its regulation value (0.01 ppm) at any temperatures, as long as the ratio of CAF was below 40%. The fact corresponded to the result in Table 3. Even if CAF was over 40%, the regulation will be cleared by incinerating it at the temperature over 900°C.

Regarding selenium, as in Fig. 6, its leaching was below the regulation value (0.01 ppm) except only one area where CAF was between 40% and 50% and the temperature was 850°C.

Arsenic (Fig. 7), on the other hand, behaved strangely and its leaching amount was below the regulation value (0.01 ppm) except one area where the CAF ratio was 50% and the temperature was 900°C. This result, however, differed from that in Table 3, and further study will be needed like whether it was carbonized or not.

3.4 The effect of temperature on leaching characteristics of mixed products investigated with x-ray analysis

As expected, by mixing PS ash or carbonized PS with coal ash and controlling incineration temperatures, the leaching of specific hazardous elements such as fluorine, boron and heavy metals were able to be controlled. The next interest was how the temperature affected the structure of ashes. So, samples were prepared as before and they were incinerated at 800, 900 and 950°C. The structures of resultant ashes were analyzed with x-ray diffraction (XRD). The results are shown in Figures from 8 to 10. Major peaks in figures were talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, $2\theta = 9.4$ degree), mullite (Al_2SiO_5 , $2\theta = 16.3$), quartz (SiO_2 , $2\theta = 26.5$ degree), anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $2\theta = 37.05$ degree), calcite (CaCO_3 , $2\theta = 29.4$ degree), and gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $2\theta = 32.4$ degree).

When incinerated at 800°C, the product had large amorphous region (refer to Fig. 8). At 900 degreeC, the region drastically decreased and crystallization proceeded and peaks for gehlenite and anorthite became apparent

(Fig. 9). This trend was enhanced at 950°C (Fig. 10), though their peak intensities did not increase (Fig. 11). As we had a hypothesis that amorphous area in CAF fixed specific hazardous elements and prevented them from leaching, the incineration temperature between 800 and 900°C, which still maintained amorphous area and did not enhance crystallization, would be most preferable to fixing the elements. This understanding corresponded to the behavior of boron, in which its leaching was a minimum at 800°C and then increased at higher temperatures (Fig. 3). Elements other than boron did not behave like that. It was suggested that there might be some difference in interaction between CAS and each element.

4. Conclusion

- ① By mixing residual ashes or their original fuels at several ratios, the composition of calcium, aluminum and silicone in ash after incineration could be controlled and the leaching of specific hazardous elements from it could also be suppressed.
- ② The temperature of incineration affected the leaching of specific hazardous elements. By controlling the temperature properly, the leaching from ashes could be suppressed even with the same fuel. It worked well with fluorine. Some other elements, however, behaved not in the same way.

- ③ We assumed that amorphous CAS produced in incineration would take heavy metals into it. According to XRD analysis, crystallization proceeded at the temperature from 800 to 900°C. The temperature below 800°C would be helpful for forming amorphous CAS. Boron behaved well with this assumption.
- ④ The effect of the temperature on the leaching of elements was not always the same. Further study will be needed.

References

- 1) Inoue K., et al (Oji Paper Co., Ltd) : JP Patent 2006-181535
- 2) Mizuwatari H. and Inoue R. : JP Patent 2001-259570
- 3) Okada K., et al (TOKYO INSTITUTE of TECHNOLOGY) : JP Patent 2004-51457
- 4) Okada K., et al : J. Material Chem 13 (3) 550 (2003)
- 5) S. Kato and H. Kimura : JAPAN TAPPI JOURNAL 25 (4) 10 (1971)
- 6) Wajima T. and Ikegami Y. : Proceedings of Material Cycles and Waste Management 15 (4) 11 (2004)
- 7) Japanese Environmental Department, Environmental Standard on the Contamination of Soil, Notice of the Environmental Dept. No 18 (2001)
- 8) M. Iwasaki, et al : Pan Pacific Conference Proceedings, 2006, p 105-110