

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04067

研究課題名(和文) 現地需要に即した高付加価値化によって環境問題の複数同時解決を図る石炭灰リサイクル

研究課題名(英文) Coal fly ash recycles as water holding materials targeting for arid and semi-arid areas

研究代表者

高橋 史武 (Takahashi, Fumitake)

東京工業大学・環境・社会理工学院・准教授

研究者番号：00414376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,490,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、石炭灰を土壌の水分保持材としてリサイクルすることを狙ったものである。水ポテンシャルをベースとする従来の水分保持能では未処理石炭灰によって水分保持能が増加するが、蒸発による水分流出への抵抗性としての水分保持能で評価したところ、石炭灰添加によって水分保持能が顕著に減少した。石炭灰をアパタイト処理したところ、特に高温ほど水分保持能が増加すること、水分保持能には表面積よりも有機物含有量が効いていることを見出した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research project is technology development for coal fly ash recycle as soil water holding material. Conventional water holding capacity, based on water potential in soil matrix, showed that amendment of raw coal fly ash increased water holding capacity. In contrast, water retention capacity, based on resistivity against water loss via evaporation, showed that fly ash amendment decreased water retention capacity. This study found that apatite-synthesis surface modification is effective to increase water retention capacity, in particular at high temperature. Organics content is more significant than surface area for water retention capacity.

研究分野：環境工学

キーワード：石炭灰 水分保持材 リサイクル 砂漠化防止 高付加価値化

1. 研究開始当初の背景

世界の乾燥地域、半乾燥地域（例えば中国北西部など）は石炭資源が豊富なため、石炭火力発電が主電源である。そして、石炭火力発電所は大量の石炭灰が排出されており、石炭灰の埋立処分の困難性やそれに伴う環境汚染が社会問題となっている。一方、上記の乾燥地域では、乾燥化や砂漠化が進行しつつあり、土壌劣化が深刻化しつつある。限られた雨水を植物が出来るだけ有効利用できるよう、土壌の水分保持材に強い需要がある。

2. 研究の目的

石炭灰を土壌の水分保持材としてリサイクルすることが出来れば、大量の石炭灰を確実に有効活用することができるため、石炭灰の処理および土壌劣化の両問題を一挙に解決できると考えた。そこで本研究では、石炭灰に水分保持能を与える技術を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 実験試料

日本の石炭火力発電所から採取した石炭灰（FA）を本研究では用いた。また、土壌は真砂土と赤玉土、砂は珪砂と川砂を用いた。すべての試料は 150 μ m 以下のものを実験に供した。

3.2 水分保持性能 (Water Retention Capacity)

試料の水分保持性能 (Water retention capacity: WRC) を、水分保持に利用可能な体積ベースで評価するのではなく、乾燥地での実際的な環境条件を反映させるため、水分の蒸発抵抗性として評価した。試料（石炭灰や石炭灰を添加した土壌/砂）を 17.5 g ごとにシャーレに入れ、蒸留水 7.5 g を加えて初期含水率を 30 wt% に調整した。試料を室温（約 20 $^{\circ}$ C）及び 40 $^{\circ}$ C にて乾燥させ、1 時間ごとに重量変化を測定した。初期水分量を 100% として、乾燥時間ごとの保持水分量を相対化し、水分保持曲線を描いた。そして、水分保持曲線の面積値を水分保持性能と定義した（単位は hr）。

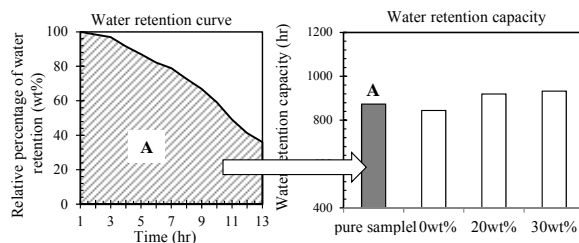


図 1 水分保持能の求め方

3.3 石炭灰の処理

石炭灰をアパタイト処理、有機アパタイト処理、有機処理、有機焼成処理に供し、水分保持能に与える影響を検討した。

アパタイト処理では、200 g の石炭灰を

0.19mol/L リン酸溶液と飽和 Ca(OH)₂ 溶液の混合液と混ぜ、アパタイトを表面に形成させた。リン酸溶液と飽和 Ca(OH)₂ 溶液の体積を変化させて、P/Ca 比率が 3.0、7.12、11.7、16.0 となるように調整した。石炭灰を混合液に浸漬させたまま 24 時間放置し、その後 105 $^{\circ}$ C にて乾燥させた。乾燥後に粉碎し、水分保持性能実験に供した。

有機アパタイト処理では、上記のアパタイト処理において 2 wt% キトサン溶液、1 wt% アルギン酸ナトリウム溶液、もしくは 3.87 wt% グアニジン溶液を追加して添加し、有機アパタイトを石炭灰表面に形成させた。

有機処理では、上記の有機アパタイト処理で用いた有機溶液（キトサン、アルギン酸ナトリウム、グアニジン）のみを石炭灰に添加し、表面改質を試みた。

有機焼成処理では、3 条件を試みている。条件 1 では 10g のセルロース、スクロース、またはスターチを湿潤状態にて 17.5g の石炭灰と混合させた。条件 2 では、有機物量を 1.75g に減少させ、17.5g の石炭灰と混合させた。条件 3 では、1.75g の有機物と 1.75g の炭酸水素ナトリウムを湿潤状態にて、17.5g の石炭灰と混合させた。条件 1 では 300 $^{\circ}$ C にて 3 時間焼成し、条件 2 と 3 では 300 $^{\circ}$ C にて 1 時間焼成した。焼成後、試料を粉碎して水分保持性能測定に供した。

4. 研究成果

4.1 石炭灰自身の水分保持能

土壌（真砂土、赤玉土）、砂（珪砂、川砂）、未処理石炭灰およびアパタイト処理した石炭灰の水分保持能を図 2 に示す。高温であるほど水分蒸発が速く進むため、室温の場合、土壌、砂および未処理石炭灰の水分保持能に顕著な違いは現れない。一方、高温（40 $^{\circ}$ C）ほど水分保持能が減少する傾向にある。特に砂や未処理石炭灰でその傾向が顕著である。40 $^{\circ}$ C では、未処理石炭灰が最も小さな水分保持能を示した。アパタイト処理した石炭灰においても概ね高温の方が水分保持能が減少するが、P/Ca 比が 7.1 のとき、室温とほぼ同程度の水分保持能を維持した。

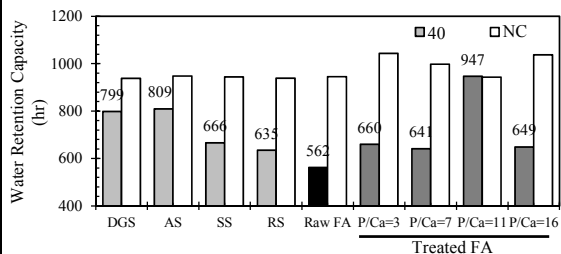


図 2 土壌、砂、未処理石炭灰およびアパタイト処理石炭灰の水分保持能

4.2 石炭灰を添加した土壌・砂の水分保持能

未処理石炭灰およびアパタイト処理した石炭灰を土壌もしくは砂に添加した場合で

の土壌および砂の水分保持能を図 3 に示す。なお、石炭灰の添加率は 10 wt%、20 wt%、30 wt% である。室温の場合、石炭灰添加の効果は現れず、土壌と砂ともに未添加の場合と比べて水分保持能は変化しない。一方で 40 °C の場合、石炭灰の添加によって顕著な差が現れた。未処理石炭灰の場合、土壌（真砂土・赤玉土）と珪砂では水分保持能が 5 ~ 11% 減少した。川砂の場合、減少傾向にあったが実験誤差の範囲内であった。一方、アパタイト処理した石炭灰を添加した場合、土壌や珪砂の水分保持能が増加した。特に P/Ca 比が 11.7 の場合、17 ~ 22% の増加した。ただし、川砂においては実験誤差の範囲を超える増加は確認できなかった。

他の処理済み石炭灰を土壌や砂に添加した条件では、アパタイト処理石炭灰のときとは異なる効果が現れた（乾燥条件は 40 °C）。有機処理した石炭灰を添加した条件では、特にキトサン処理とグアニジン処理したケースにおいて川砂の水分保持能が 15 ~ 17% 減少した。土壌においては実験誤差を超える増減は確認されなかった。一方、有機アパタイト処理した石炭灰を添加した条件では、有機処理の場合と反対の結果が得られた。どの有機アパタイト処理のケースでも川砂の水分保持能を 34 ~ 38% 増加させた。また、珪砂の水分保持能も 26 ~ 28% 増加させている。有機焼成処理した石炭灰を添加した場合、真砂土の水分保持能が 30% 以上減少している。

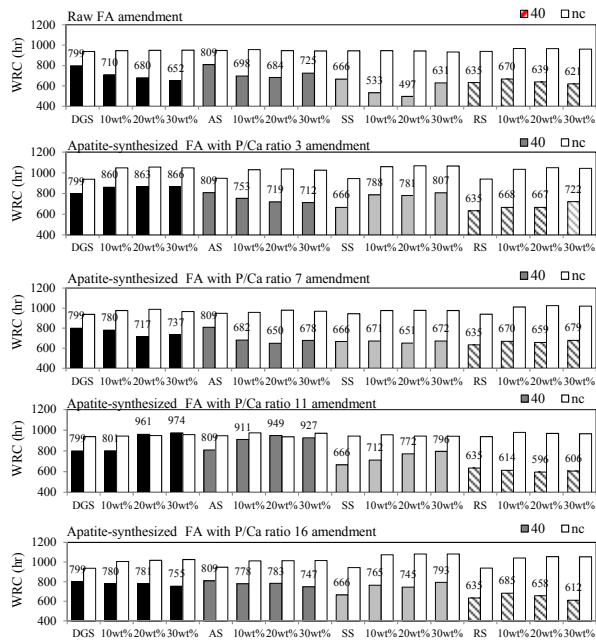


図 3 未処理石炭灰およびアパタイト処理石炭灰を添加した場合での土壌および砂の水分保持能

4.3 水分保持能に影響を与える要因

水分保持能に影響を与える要因として、表面積、表面の疎水性（親水性）、粒径分布、および有機物含有量を検討した。表面積と水

分保持能の間には、明確な相関関係は見出されなかった。表面の疎水性を Water drop penetration time (WDPT) で評価した場合、WDPT と水分保持能の間にも明確な相関関係は見出されず、石炭灰の粒径分布においても同様であった。

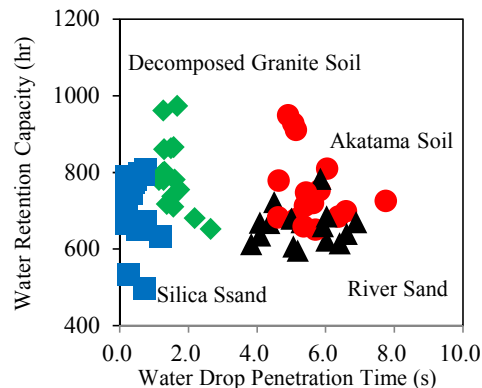


図 4. 表面の疎水性 (WDPT) と水分保持能の関係

一方、有機物含有量と水分保持能の間に無視できない相関関係が見出された。この相関関係は土壌・砂の種類と温度によって複雑な傾向を示した。40 °C の場合、土壌では有機物含有量が少ないほど、砂では多いほど水分保持能が高くなる傾向にあり、室温ではこの真逆の傾向が現れた。

水分保持能は有機物含有量に無視できない影響を受けているもののそれだけで説明できるものではなく、フィールド試験による植生回復実験と併せて今後の検討課題として見出された。

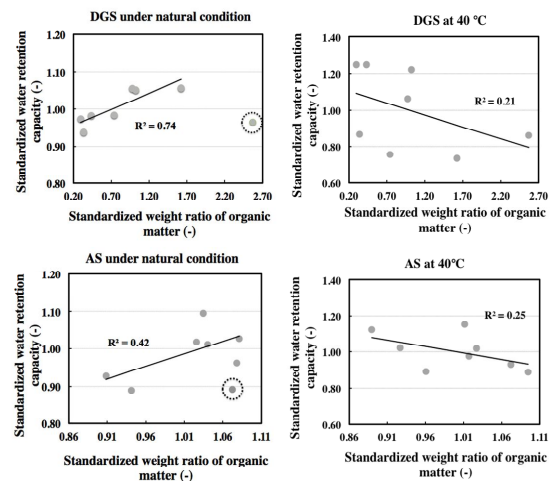


図 5. 有機物含有量と水分保持能の関係(土壌の場合)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

- Shenglei Lin, Fumitake Takahashi (2015) Raw and treated coal fly ash amendment aiming for water holding capacity adjustment of natural soils, *Journal of Residuals Science & Technology*, 12(2), 73-84. **査読有**

2. 北村洋樹, 高橋史武 (2015) 一般廃棄物焼却飛灰粒子の有害性重金属不溶化における二次生成鉱物の影響, 土木学会論文集 G, Vol.71, No.7, III_239-III_245. **査読有**
 3. Hiroki Kitamura, Takaya Sawada, Takayuki Shimaoka, Fumitake Takahashi (2016) Geochemically structural characteristics of municipal solid waste incineration fly ash particles and mineralogical surface conversions by chelate treatment, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol.23, No.1, 734-743. **査読有**
 4. Shuo Cheng, Fumitake Takahashi, Ningbo Gao, Kunio Yoshikawa, Aimin Li (2016) Evaluation of oil sludge ash as a solid heat carrier in the pyrolysis process of oil sludge for oil production, *Energy & Fuels*, Vol.30, No.7, 5970-5979. **査読有**
 5. Shuo Cheng, Yuhua Wang, Ningbo Gao, Fumitake Takahashi, Aimin Li, Kunio Yoshikawa (2016) Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.120, 511-520. **査読有**
 6. Shuo Cheng, Yuhua Wang, Fumitake Takahashi, Kouji Tokimatsu, Aimin Li, Kunio Yoshikawa (2017) Effect of steam and oil sludge ash additive on the products of oil sludge pyrolysis, *Applied Energy*, Vol.185, No.1, 146-157. **査読有**
 7. 北村洋樹, Astryd Viandila Dahlan, 田宇, 島岡隆行, 山本貴士, 高橋史武 (2017) キレート処理済み一般廃棄物焼却飛灰粒子の元素分布の相関分析による Ti の化学形態分析, 土木学会論文集 G, Vol.73, No.7, III_287-III_295. **査読有**
 8. Hiroki Kitamura, Astryd Viandila Dahlan, Yu Tian, Takayuki Shimaoka, Takashi Yamamoto, Fumitake Takahashi (2017) Impact of secondary generated minerals on toxic element immobilization for air pollution control fly ash of a municipal solid waste incinerator, *Environmental Science and Pollution Research, Accepted*. **査読有**
- [学会発表](計 42 件)
1. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Yun Li, Lifen Liu, Fumitake Takahashi (2015) Effect of raw fly ash on water holding capacity of different sizes distributed soil and cellulose treatment of fly ash, *Proceedings of the 2nd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCs2015"*, 583-586, Daejeon, 21-23rd May.
 2. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2015) Soil and temperature dependency of coal fly ash amendment effect on water holding capacity of natural soils, *Proceedings of the 2nd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCs2015"*, 619-622, Daejeon, 21-23rd May.
 3. Hiroki Kitamura, Takayuki Shimaoka, Fumitake Takahashi (2015) Micro-scale distribution of heavy metals in chelate-treated municipal solid waste incineration fly ash particles, *Proceedings of the 2nd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCs2015"*, 643-646, Daejeon, 21-23rd May.
 4. Hiroki Kitamura, Takayuki Shimaoka, Fumitake Takahashi (2015) Heavy metal distribution of municipal solid waste incineration fly ash particles focusing on solubility-based components classified by water/acid extractions, *Proceedings of the 6th China-Japan Joint Conference on material recycling and waste management*, 160-165, Qingdao, 7-9th Aug.
 5. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Yun Li, Lifen Liu, Fumitake Takahashi (2015) The effect of particle size ranges on water holding capacity of decomposed granite soil with/without coal fly ash amendment, *Proceedings of the 6th China-Japan Joint Conference on material recycling and waste management*, 168-171, Qingdao, 7-9th Aug.
 6. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2015) Coal fly ash amendment to increase water holding capacity of natural soils: The effects of inorganic and organic treatments for coal fly ash, *Proceedings of the 6th China-Japan Joint Conference on material recycling and waste management*, 178-181, Qingdao, 7-9th Aug.
 7. Hiroki Kitamura, Fumitake Takahashi (2015) Impact of secondary generated minerals on toxic element immobilization for MSWI fly ash particles, *Proceedings of 15th International Waste Management and Landfill Symposium "Sardinia2015"*, No.655 (8 pages), Cagliari, 5-9th Oct.
 8. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Yun Li, Lifen Liu, Fumitake Takahashi (2015) The effect of coal fly amendment on water holding capacities of natural soils and river sand: Its soil particle size dependency, *Proceedings of 15th International Waste Management and Landfill Symposium "Sardinia2015"*, No.656 (7 pages), Cagliari, 5-9th Oct.
 9. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2015) Effect of apatite-synthesized coal fly ash amendment on soil water holding capacity with different phosphorous/calcium ratios, *Proceedings of 15th International Waste Management and Landfill Symposium "Sardinia2015"*, No.658 (8 pages), Cagliari, 5-9th Oct.

10. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2015) Characterization of the effect of coal fly ash amendment on water holding capacity of natural soils, *Proceedings of 2015 Korea-China-Japan Joint Symposium on Solid Wastes Technologies and Energy Conversion*, 12, Wonju, 16-17th Oct.
11. Hiroki Kitamura, Fumitake Takahashi (2015) Micro-scale elemental distribution and heterogeneity analysis of municipal solid waste incineration fly ash particles, *Proceedings of 2015 Korea-China-Japan Joint Symposium on Solid Wastes Technologies and Energy Conversion*, 17, Wonju, 16-17th Oct.
12. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Yun Li, Lifan Liu, Fumitake Takahashi (2015) The effect of particle size ranges on water holding capacity of natural and synthesized sands with/without coal fly ash amendment, *Proceedings of 2015 Korea-China-Japan Joint Symposium on Solid Wastes Technologies and Energy Conversion*, 46, Wonju, 16-17th Oct.
13. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2016) P/Ca ratio dependency of water holding capacity of soil/sand with apatite-synthesized coal fly ash, *Proceedings of the 3rd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCS2016"*, 170-173, Hanoi, 9-11th Mar.
14. Hiroki Kitamura, Astryd Viandila Dahlan, Fumitake Takahashi (2016) Metal species in municipal solid waste incineration fly ash particles estimated by correlation analysis at micro-scale level, *Proceedings of the 3rd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCS2016"*, 229-232, Hanoi, 9-11th Mar.
15. Astryd Viandila Dahlan, Hiroki Kitamura, Hirofumi Sakanakura, Fumitake Takahashi (2016) Preliminary micro-characteristics analysis of municipal solid waste incineration fly ash generated in a fluidized bed combustor, *Proceedings of the 3rd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCS2016"*, 319-322, Hanoi, 9-11th Mar.
16. Fumikazu Ishizaki, Hiroki Kitamura, Astryd Viandila, Taijin Min, Kunio Yoshikawa, Fumitake Takahashi (2016) Micro-characteristics of refuse plastic fuel combustion fly ash generated in a fluidized bed combustor, *Proceedings of the 3rd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCS2016"*, 480-483, Hanoi, 9-11th Mar.
17. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Fumitake Takahashi (2016) The effect of particle size ranges on water holding capacity of natural soils with/without coal fly ash amendment, *Proceedings of the 3rd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCS2016"*, 523-526, Hanoi, 9-11th Mar.
18. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2016) P/Ca ratio dependency of sand water holding capacity amended by apatite-synthesized coal fly ash, *Proceedings of 20th Korea-Japan Joint International Session, Spring conference of Korea Society of Waste Management*, 188, Seoul, 12th May.
19. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Fumitake Takahashi (2016) Potential importance of organic matters to explain particle size effect on water holding capacity of natural soils and river sand with/without coal fly ash amendment and its complicated dependency on temperature, *Proceedings of 20th Korea-Japan Joint International Session, Spring conference of Korea Society of Waste Management*, 189, Seoul, 12th May.
20. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Fumitake Takahashi (2016) The impact of particle size and surface modification on water retention capacity of natural and synthetic and with/without coal fly ash amendment, *Proceedings of the 7th China-Japan Joint Conference on material recycling and waste management*, 24-29, Naha, 19-20th Jul.
21. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2016) Fly ash amendment on water retention capacity of natural soil and sand: Effect of fly ash particle size, *Proceedings of the 7th China-Japan Joint Conference on material recycling and waste management*, 65-68, Naha, 19-20th Jul.
22. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Fumitake Takahashi (2016) The impact of particle size and surface modification on soil water retention capacity with/without coal fly ash amendment, *Proceedings of the 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control "9th i-CIPEC 2016"*, Code: 0114 (9 pages), Kyoto, 20-23rd Sep.
23. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Fumitake Takahashi (2016) Amendment effect of coal fly ash treated by polyacrylic acid with/without calcium chloride on water retention capacity of silica sand, *Proceedings of 2016 JAPAN-KOREA-CHINA Joint Symposium on Energy and Environment*, 27, Hatsushima, 27-29th Oct.
24. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2016) No clear correlation between water retention capacity and water repellency tested by soil and sand amended with coal fly ash, *Proceedings of 2016 JAPAN-KOREA-CHINA Joint Symposium on*

- Energy and Environment*, 40, Hatsushima, 27-29th Oct.
25. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2016) Moisture loss resistivity against evaporation (water retention capacity) of natural soil amended with raw and apatite synthesized fly ash, *ASA, CSSA & SSSA International annual meetings*, Phoenix, 6-9th Nov.
 26. Hiroki Kitamura, Astryd Viandila Dahlan, Fumitake Takahashi (2017) Intra/inter-particle heterogeneity analysis of raw and chelate-treated MSWI fly ash particles produced in a stoker combustor, *Proceedings of 3rd Symposium of the Asian Regional Branch of International Waste Working Group "iwwg-ARB2017"*, 58-60, Seoul, 12-14th Apr.
 27. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2017) Water retention capacity and water repellency in soils and sands amended with raw/apatite-synthesized fly ash, *Proceedings of 3rd Symposium of the Asian Regional Branch of International Waste Working Group "iwwg-ARB2017"*, 172-174, Seoul, 12-14th Apr.
 28. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Fumitake Takahashi (2017) Impact of fly ash amendment on soil moisture retention by different measurement methods, *Proceedings of 3rd Symposium of the Asian Regional Branch of International Waste Working Group "iwwg-ARB2017"*, 175-177, Seoul, 12-14th Apr.
 29. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Fumitake Takahashi (2017) Effect of amending coal fly ash on water retention capacity of sands: Surface modification tests using polymer treatment, *Proceedings of 21st Korea-Japan Joint International Session, Korea Society of Waste Management*, 431, Jeonju, 11th May.
 30. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2017) Effect of amending coal fly ash on water retention capacity of soils and sands: Surface modification tests using organic reagents, *Proceedings of 21st Korea-Japan Joint International Session, Korea Society of Waste Management*, 432, Jeonju, 11th May.
 31. Hiroki Kitamura, Astryd Viandila Dahlan, Yu Tian, Takashi Yamamoto, Fumitake Takahashi (2017) Heterogeneity analysis of the surface and inner matrices of chelate-treated MSWI fly ash particles employing strong acid extraction, *Proceedings of 21st Korea-Japan Joint International Session, Korea Society of Waste Management*, 443, Jeonju, 11th May.
 32. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2017) Water retention capacity of coal fly ash treated by some inorganic reagents, *Proceedings of the 8th China-Japan Joint Conference on material recycling and waste management*, 76-79, Hangzhou, 16-20th Sep.
 33. Mengzhu Song, Shenglei Lin, Fumitake Takahashi (2017) Effect of polymer and cellulose treated fly ash on water retention capacity of soils and sands, *Proceedings of the 8th China-Japan Joint Conference on material recycling and waste management*, 96-99, Hangzhou, 16-20th Sep.
 34. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2017) Contrast effects of organic treatment of coal fly ash on water retention capacity of coal fly ash and mixtures with decomposed granite soil, *Proceedings of 2017 CHINA-JAPAN-KOREA Joint Symposium on Energy and Environment*, 46-47, Dalian, 16-28th Oct.
 35. Hiroki Kitamura, Astryd Viandila Dahlan, Yu Tian, Takashi Yamamoto, Fumitake Takahashi (2017) Micro-scale characterization of the surface and inner matrices in municipal solid waste incineration fly ash particles employing water and acid extractions, *Proceedings of 2017 CHINA-JAPAN-KOREA Joint Symposium on Energy and Environment*, 60-61, Dalian, 16-28th Oct.
 36. Shenglei Lin, Mengzhu Song, Fumitake Takahashi (2018) Raw and apatite-synthesized FA amendment as soil water retention agent, *Proceedings of Desert Technology-13 and International Conference on Arid Land-3*, 44, Pondicherry, 12-16th Mar.
- 他、国内学会での発表が6件。
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
高橋 史武 (Takahashi Fumitake)
東京工業大学 環境・社会理工学院・准教授
研究者番号：00414376
 - (2) 研究分担者
高岡 昌輝 (Takaoka Masaki)
京都大学 地球環境学堂・教授
研究者番号：80252485