

石炭灰の酸洗浄によるほう素除去の基礎的実験

甚野 智子 久保 博

Basic Study on Boron Removal from Coal Ash by Acid Washing

Tomoko Jinno Hiroshi Kubo

Abstract

In March 2001, fluoride, boron, nitrate-nitrogen and nitrite-nitrogen were additionally stipulated by the Environmental Quality Standards as soil pollutants. Then in July 2001, fluoride and boron were stipulated by the effluent standard. This study aims at development of a technology to enable boron leachate concentration from a coal ash landfill disposal site to meet both standards. Laboratory experiments were performed to investigate the possibility of boron removal from coal ash by acid washing. Consequently, 1) elution of boron was controlled by the pH of mixed washing liquid with ash and the amount of elution increased in the low pH atmosphere, 2) boron in coal ash is efficiently removed by using dilute hydrochloric acid is used as the washing liquid, and 3) washing in dilute hydrochloric acid neutralizes the alkali of the coal ash. Based on these results, a basic washing process was developed for coal ash.

概 要

平成13年3月、土壌環境基準にふっ素、ほう素、硝酸性・亜硝酸性窒素が追加され、同年7月、排水基準にふっ素とほう素が追加された。石炭灰埋立処分場の浸出水のほう素濃度が排水基準を満足し、また、土壌環境基準も満足するようなほう素対策技術の開発を目的として、石炭灰を埋立前に洗浄し、ほう素などを出来るだけ除去するための室内試験を実施した。その結果、1)石炭灰からのほう素除去(溶出)は灰と洗浄液の混合時のpHに支配され、高pH域ではわずかであるが、弱酸性pH域では著しく増大する。2)洗浄液として希塩酸を用いて攪拌混合すると、石炭灰中のほう素を高い効率で除去できる。3)希塩酸による洗浄は、石炭灰のアルカリを中和し、埋立処分場の浸出水のpHを中性付近に維持する効果も期待される。これらの結果に基づいて、石炭灰の洗浄処理の基本システムを検討した。

1. はじめに

焼却灰には、家庭ゴミ焼却灰、石炭燃焼灰(石炭灰)、下水汚泥焼却灰、各種産業廃棄物の焼却灰などがある。これらの灰は、微細な粒状物質で、各種の化学物質を含んでおり、水に浸漬すると有害重金属およびアルカリ金属・アルカリ土類金属などが溶出し、高pHを示す。このことが焼却灰を盛土材や建材などの原材料として有効利用することへの障害の一つになっている。従来、焼却灰からの重金属溶出を防止するため、大量のセメントを混合して固形化する方法や、溶出防止薬剤(不溶化剤)を混合する方法、高温加熱による溶融化などが行われているが、コスト面および形状の面で用途が限られている。

環境省は、平成13年3月28日に新たな規制物質として、ふっ素、ほう素、硝酸性・亜硝酸性窒素を「土壌環境基準」に追加し、同年7月にはふっ素とほう素を「排水基準」に追加した。それによると、ほう素は土壌環境基準で1mg/L以下、排水基準で陸域10mg/L以下、海域230mg/L以下である。

石炭にはほう素が数～数百mg/kg含まれ、石炭火力発電所では排水のほう素対策が指摘されている¹⁾。石炭灰は石炭の組成に影響されるのでほう素を多少とも含有し、溶出する²⁾。石炭灰埋立処分場では、浸出水を水処理施設に

おいて処理している。そして、処分場の浸出物は長期間にわたって、水処理を必要とするため、跡地の有効利用がなかなか進まない。

この報告は、石炭灰を埋立処分する前に、石炭灰のほう素などをできるだけ洗浄除去し、浸出物のメンテナンスと跡地利用を容易にするための基礎的な実験を行ったものである。

2. 石炭灰の性状とほう素の特性

2.1 石炭灰の基本的性状

実験に用いた石炭灰の物理性状をTable 1に示す。B灰、N灰、W灰のいずれもシルト分が多く、54.8%～73.6%であった。これらの土粒子密度は2.2～2.4g/cm³であり、石炭灰としては一般的な値であった。

石炭灰の化学性状と鉱物組成をTable 2に示す。pHは、B灰が3.8で酸性灰、N灰が12.2、W灰が12.3で高アルカリ灰であった。灰アルカリ度は、N灰が539mol/t、W灰が2111mol/tで、特にW灰は高い値であった。化学組成のうち、CaOはB灰0.35%、N灰4%、W灰11.9%であり、pHや灰アルカリ度が高い灰ほど多く含まれていた。

主な構成鉱物は、いずれの灰も石英とムライトであった。また、微量鉱物として、酸化カルシウム(N灰、W灰)、

酸化マグネシウム(N灰, W灰), ルチル(B灰, N灰)などが認められた。

石炭灰の主な溶出成分とほう素含有量をTable 3に示す。各灰のほう素溶出量は, B灰が1.0mg/L, N灰が9.1mg/L, W灰が2.2mg/Lであり, ほう素含有量は, B灰が100mg/kg, N灰が540mg/kg, W灰が580mg/kgであった。N灰は, ほう素含有量が多く, 溶出量も大きい値であったが, W灰はほう素含有量に対し, 溶出量が少ない灰であった。B灰は, ほう素含有量・溶出量ともに少ない灰であった。ほう素の含有と溶出の関係は, ほう素の形態やpHなどと関連すると考えられる。以下の実験では, ほう素溶出量の多い「N灰」を中心に用いた。

2.2 ほう素の特性

ほう素の特性をTable 4に示す。ほう素は単体では自然界に存在せず, ほう砂などのほう素化合物として存在する。環境中には, 河川水や地下水, 土壌中に微量含まれており, 特に火山地域で多く産出される。また, 海水中のほう素は約4mg/Lである。

ほう素化合物は, ガラス原料やほうろう, 陶磁器の釉薬等に使用され, ほう酸として医薬品, めっき浴剤, 防

Table 1 石炭灰の物理性状
Physical Properties of Coal Ashes

項目	石炭灰	B灰	N灰	W灰
	灰の状態	乾灰	乾灰	乾灰
粒度	礫分 2~75mm(%)	0.0	0.0	0.0
	砂分 75µm~2mm(%)	2.8	4.4	13.8
	シルト分 5~75µm(%)	67.8	73.6	54.8
	粘土分 5µm未満(%)	29.4	22.0	31.4
	最大粒径 (mm)	0.250	0.250	0.425
	均等係数	-	14.3	16.5
	曲率係数	-	1.94	1.21
	粒子密度 (g/cm ³)	2.203	2.279	2.393

Table 2 石炭灰の化学性状と鉱物組成
Chemical Composition and Minerals

項目	石炭灰	B灰	N灰	W灰
pH (1:2, 24時間後)		3.78	12.20	12.34
電気伝導度 EC(mS/cm) (1:2, 24時間後)		1.30	7.16	10.44
灰アルカリ度 (mol/t)		0	539	2111
化学組成 (%) 蛍光X線)	SiO ₂	61.3	56.1	55.1
	Al ₂ O ₃	32.4	31.6	23.2
	Fe ₂ O ₃	2.74	3.66	3.12
	Na ₂ O	0.13	0.45	0.65
	K ₂ O	0.27	0.60	0.61
	CaO	0.35	3.99	11.9
	MgO	0.24	0.95	2.55
SO ₃	0.21	0.44	0.95	
合計		97.6	97.8	98.1
構成鉱物 (X線回折)	Q:石英	+++	++	+++
	M:ムライト (Al ₆ Si ₂ O ₁₃)	+++	+++	++
	L:酸化カルシウム (CaO)	-	+	+
	P:酸化マグネシウム (MgO)	-	+	+
	A:硫酸カルシウム (CaSO ₄)	-	-	+
	Ma:マグネタイト (Fe ₃ O ₄)	-	+	-
R:ルチル (TiO ₂)	+	+	-	

腐剤・殺虫剤などの用途がある。

また, ほう素は植物の生育に必要な微量元素であり, ほう素欠乏症が生じる農地では少量のほう素が肥料として施用される³⁾。

ほう素の人の健康に対する影響は, 高濃度摂取による嘔吐, 腹痛, 下痢および吐き気などがあり, ラットを用いた催奇形性試験では胎児の体重抑制が認められている。ほう酸としての致死量は大人約20g, 幼児約5gである⁴⁾。

Table 3 石炭灰の主な溶出成分とほう素含有量
Elution Ingredients and Boron Content

項目	石炭灰	B灰	N灰	W灰
液固比10倍による溶出量 (mg/L, 環境庁告示13号法)	Na	5.3	11	21
	K	2.6	1.9	1.8
	Ca	31	480	1200
	Mg	6.1	<0.05	<0.05
	T-Fe	-	<0.01	-
	Si	-	1.9	-
	Al	-	2.0	-
	SO ₄	270	310	270
	Cl	0.1	0.4	0.8
	Cd	0.011	<0.001	<0.001
	CN	0.006	<0.005	0.008
	Pb	<0.01	<0.01	<0.01
	Cr ⁶⁺	<0.01	0.25	0.16
	As	0.16	<0.005	<0.005
T-Hg	<0.0005	<0.0005	<0.0005	
Se	<0.0005	0.12	0.010	
B	1.0	9.1	2.2	
F	1.4	1.4	0.8	
NO ₃ -N+NO ₂ -N	<0.05	<0.05	<0.05	
pH	3.78	11.70	12.31	
EC (mS/cm)	0.47	3.41	11.37	
ほう素含有量 (mg/kg)	100	540	580	

Table 4 ほう素の特性
Characteristics of Boron

原子番号	5
原子量	10.811
地殻存在度	10ppm(天然には単体で存在しない)
原子価	3価
融点	2092
沸点	4000
溶解度	濃硝酸、濃硫酸に可溶。水、アルコール、エーテルに不溶。
その他	中性子吸収能大。植物の微量栄養素。
地球埋蔵量	3 × 10 ⁸ t
年間生産量	1 × 10 ⁶ t
ほう素鉱物	ほう砂、カーン石、コールマン石、ウレキサイト、ほう酸石など (産地: 米国、ロシア、トルコなど)
主なほう素化合物	多種の金属化合物、炭化ほう素B ₄ C、水素化ほう素(ボラン) B _n H _{n+4} 、ほう酸(オルトほう酸 H ₃ BO ₃ 、メタほう酸HBO ₂ 、四ほう酸H ₂ B ₄ O ₇ 、ほう砂 (Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O))
ほう酸溶解度	水0 : 2.70g/100g 水20 : 3.99g/100g 水100 : 27.53g/100g
主な用途	消毒剤、防腐剤、うがい薬、ガラスの製造、釉薬、ほうろう、顔料、塗料、肥料など
ほう酸毒性	嘔吐、腹痛、下痢、吐き気、胎児体重抑制 致死量: 大人約20g、幼児約5g

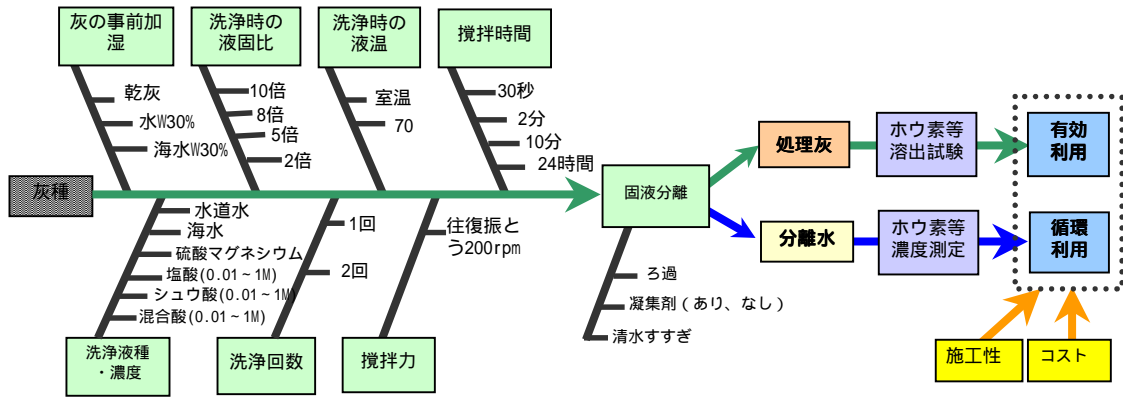


Fig.1 石炭灰ほう素の洗浄処理要因と試験条件
Washing Processing Factors and Experimental Conditions

3. 石炭灰洗浄処理の要因と試験方法

3.1 洗浄処理の要因と試験条件

洗浄処理の主要因と試験条件をFig.1に示す。

(1) 灰種 石炭灰には様々な種類があり、それぞれpHやCaO含有量、ほう素含有量などが異なる。ここでは、3種類（乾燥状態）を使用した。

(2) 事前加湿 洗浄処理前の灰状態（乾灰、加湿灰）の影響を調査した。また、その場合の加湿水の水質（水道水および海水）の影響も調査した。

(3) 洗浄液種 洗浄処理において重要な要因と考えられ、水道水、海水、10%硫酸マグネシウム液、0.01~1mol塩酸、0.01~1molシュウ酸、混合酸（0.01~0.1molの塩酸+シュウ酸）を比較した。

(4) 液/固比 洗浄液と石炭灰の質量比とし、2~10倍を試験した。

(5) 洗浄回数 1回と2回を行った。2回とは、1回目の洗浄後に固液分離し、固形分について、再度洗浄を繰り返したものである。

(6) 洗浄温度 ほう素の溶解度は、高温の方が大きいことから室温と高温(70)の2種類を調査した。

(7) 攪拌力 往復振とう機で200rpm一定条件で行った。

(8) 攪拌時間 往復振とう機にかけける時間を30秒~24時間に設定した。

(9) 固液分離 洗浄液のpHに対応できる凝集剤について検討した。

3.2 試験方法

1Lポリ容器に石炭灰50gと各種の洗浄液を液/固比2~10倍で入れ、30秒~24時間往復振とう機で攪拌した。ろ過により固液分離した。固液分離の液部についてはほう素濃度・pH、固形部については水道水ですすぎ、環境庁告示第13号法による溶出試験(液固比10倍)を行った。

4. 洗浄処理試験の結果と考察

4.1 石炭灰の事前加湿

各石炭灰について、それぞれ事前加湿条件として、加湿なし（乾灰）、加湿あり（水道水で含水比30%に調整、海水で含水比30%に調整）の3種類の試料を準備した。これらの試料を4種類の洗浄液（水道水、海水、10%硫酸マグネシウム、0.1mol塩酸）で洗浄処理を行った。その結果、乾灰のほう素溶出量が加湿したものよりもやや大きく、洗浄処理の前段階での加湿は必要ないことが示唆された。以下の実験では事前加湿なし(乾灰のまま)とした。

4.2 洗浄液種によるほう素溶出特性

N灰について7種類の洗浄液(液/固比8倍)で、それぞれ2回洗浄を行った結果をFig.2に示す。

ほう素溶出量は、0.1mol/L塩酸の効果が特に高く、洗浄1回で除去率74%であった。ここでは、ほう素除去率を含有量に対する溶出量の比(%)で表す。すなわち、洗浄液中のほう素濃度39mg/Lを溶出量に換算すると、N灰のほう素含有量540mg/kgに対し、溶出量400mg/kgであった。次いで、混合酸(0.1molの塩酸+シュウ酸)、0.1molシュウ酸の洗浄効果が高かった。また、洗浄前の灰のpH12.2に対し、洗浄後の灰のpHは、0.1mol塩酸の場合pH8.5に低下していたが、0.1molシュウ酸の場合pH12.0、混合酸の場合pH10.8と大きな低下はなかった。このように同じモル濃度の塩酸に比べてシュウ酸は、石炭灰のpH中和効果が弱かった。

B灰とW灰について4種類の洗浄液(液/固比8倍)でそれぞれ2回洗浄を行った結果をFig.3およびFig.4に示す。両灰は、無処理のほう素溶出量が少ない灰であったが、いずれも0.1mol塩酸の洗浄力が他の洗浄液よりも大きかった。

4.3 洗浄液の酸濃度と液/固比

N灰について、0.01molから1molまでの塩酸濃度で1回洗浄(液/固比2倍~10倍)した結果をFig.5に示す。液/固比が一定の場合、塩酸濃度の高い方が洗浄効果が大きく、特に液/固比8倍の1mol塩酸で洗浄した場合は、ほう素含有量540mg/kgのうち、1回の洗浄で537mg/kgが溶出し、ほぼ100%に近いほう素除去率が得られた。

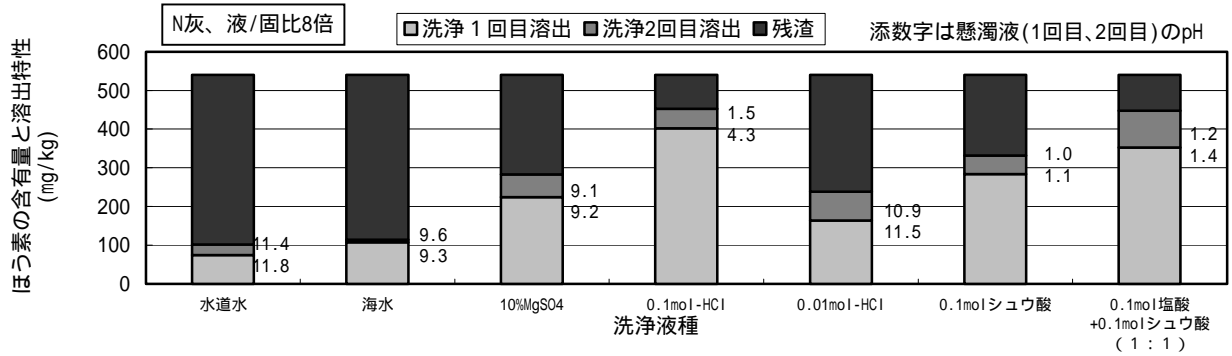


Fig.2 洗浄によるほう素溶出特性の比較(N灰の場合)
The Boron Characteristic by Washing(N ash)

また、酸濃度一定の場合、液/固比の大きい方が洗浄効果が高い。そして、酸の化学量が同じ場合（例えば0.1molで液/固比10倍と、0.25molで液/固比4倍の比較）、液/固比が大きい方が洗浄効果が高かった。

4.4 洗浄時の懸濁液pHの影響

3種の灰について、各種の洗浄液を用いて処理した際の懸濁液pHとほう素除去率の関係をFig.6に示す。懸濁液pHと除去率には相関が認められた。例えば懸濁液pHを1付近まで下げると、ほう素をほぼ100%除去できた。しかし、実際には、洗浄処理灰のほう素溶出量が土壌環境基準を満足すれば良いため、経済性を考慮した適正な除去率を求める必要がある。

4.5 洗浄回数の影響

Fig.2 ~ Fig.4に併せて洗浄1回目と2回目のほう素除去量を示す。Fig.2のN灰、0.1mol塩酸の場合、ほう素含有量のうち、1回目で74%、2回目で9%を除去できた。1回目の洗浄でほう素の大部分が除去でき、2回目は1回目に比べて少量の溶出であった。このことは、他の洗浄液でも同様であった。一方、Fig.4のW灰の0.1mol塩酸洗浄の場合、1回目でほう素含有量の38%、2回目で24%が除去された。W灰はN灰に比べて1回目のほう素除去率が低い。両灰のほう素除去率の差異は、W灰の灰アルカリ度がN灰に比べて高く、洗浄時の懸濁液pHが洗浄1回目で10.7と、N灰の4.3に比べて高いことに起因すると考えられる。このことから、アルカリ度の高い灰でも、Fig.6に示したように、懸濁液pHを4程度に下げることによって、洗浄回数1回でほう素含有量の大部分が除去できると判断される。

なお、Fig.3のB灰、0.1mol塩酸の場合、1回目でほう素含有量の14%、2回目で2%が除去されたが、他の灰に比べて除去量は少なかった。

4.6 洗浄温度の影響

洗浄液種ごとに洗浄液温度を室温と高温（70～80）に変えた実験を行った。N灰、0.1mol塩酸の結果をFig.7に示す。両者に明瞭な差は認められず、洗浄液の温度は常温で十分対処できることが明らかになった。

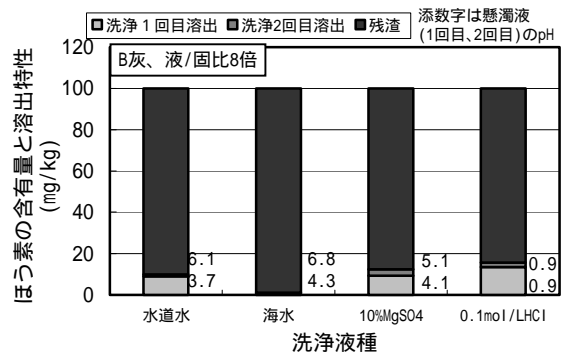


Fig.3 洗浄によるほう素の溶出特性の比較(B灰)
The Boron Characteristic by Washing(B ash)

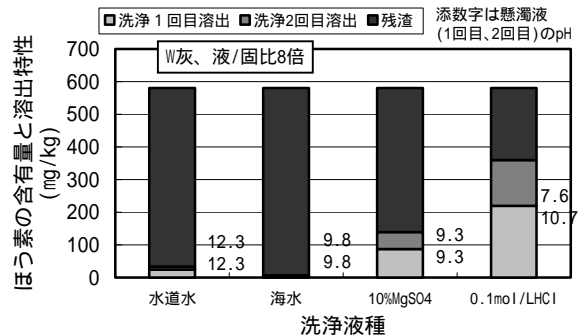


Fig.4 洗浄によるほう素の溶出特性(W灰)
The Boron Characteristic by Washing(W ash)

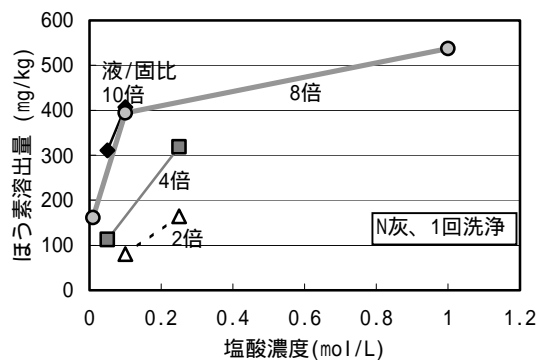


Fig.5 酸濃度とほう素溶出量の関係
Boron Elution Against Concentration of Hydrochloric Acid

4.7 攪拌時間の影響

N灰について、0.1mol塩酸を用いて、攪拌時間とほう素除去率の関係を調べた。攪拌時間30秒、2分、10分、24時間の結果をFig.8に示す。攪拌時間がほう素除去量に及ぼす影響は小さく、攪拌時間が短時間(30秒)でもほう素除去効果が高いことが明らかになった。

4.8 洗浄処理灰のほう素溶出特性

N灰を各種洗浄液で2回洗浄した後の洗浄処理灰について、環告13号の溶出方法によってほう素溶出量を測定した結果をFig.9に示す。無処理のほう素溶出量は9.1mg/Lであったのに対し、いずれの洗浄液の場合でも、洗浄処理灰のほう素溶出量は減少していた。特に0.1mol塩酸を用いた場合のほう素溶出量は、0.2mg/Lまで激減し、土壤環境基準(1mg/L)を満足した。したがって、Fig.2で示したほう素除去率70~80%において、洗浄の目的(処理によるほう素溶出基準の満足)を達成できると判断される。

また、同試験における溶出液のpHは、無処理と水道水洗浄および0.01mol塩酸洗浄で11.7、海水洗浄でpH11.4であった。10%硫酸マグネシウム洗浄でpH9.1、0.1mol塩酸洗浄でpH8.5に低下し、ほぼ中性であった。

4.9 洗浄液の繰返し利用と固液分離特性

洗浄液を使い捨てではなく、循環利用することによって、使用水量や廃液処理量を減らすことができる。

N灰を対象に、洗浄液として0.1mol塩酸を使い、洗浄液を再利用する前に塩酸を0.1mol(pH=1)となるように加えた。洗浄液の繰返し利用回数と溶出成分について調査した。主な溶出成分はカルシウムとほう素であった。両成分の関係をFig.10に示す。洗浄回数とともに新たな灰からカルシウムとほう素が溶出した。ほう素溶出量は1回目の洗浄液(新しい液)で約450mg/kgに対し、2回目~5回目の繰返し利用洗浄液で平均290mg/kgに減少し、この時の懸濁液pHが7~8に上がった。これらは、Fig.6に示したように、洗浄液の繰返し利用に伴い懸濁液pHが上がったため、ほう素除去率が低下したと考えられる。

また、塩酸洗浄した灰懸濁液を固液分離する際、通常ろ過のろ過性がかかなり悪かった。この原因として、酸による灰粒子の溶解やシリカゲルの生成などが考えられる。ろ過に時間がかかると、ろ過中に灰からのアルカリ分が溶出するため、懸濁液pHが上がり、ほう素除去効果の低減をもたらす。したがって、ろ過を迅速に行う必要があり、凝集剤の添加による対処を検討した。沈降試験の結果をFig.11に示す。沈降率を、初期の懸濁液の全量に対する沈降分離した石炭灰体積の割合(%)で表す。凝集剤無添加の場合、数時間経過してもほとんど沈降分離しなかった。凝集剤添加の場合、添加後5分で40%、30分で30%まで沈降分離した。このことは、結果の詳細は省くが、ろ過性の向上と相関があった。

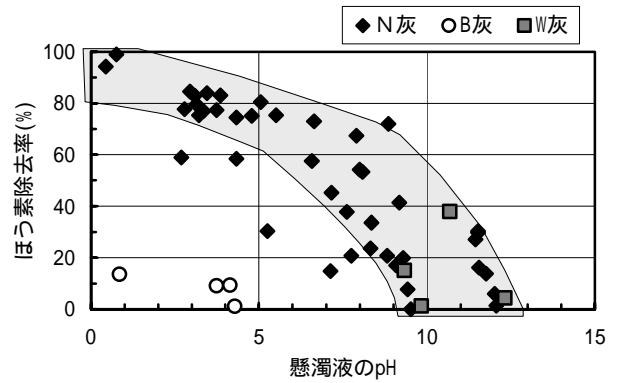


Fig.6 懸濁液 pH とほう素溶出量の関係
Boron Elution Ratio Against Mixed-solution pH

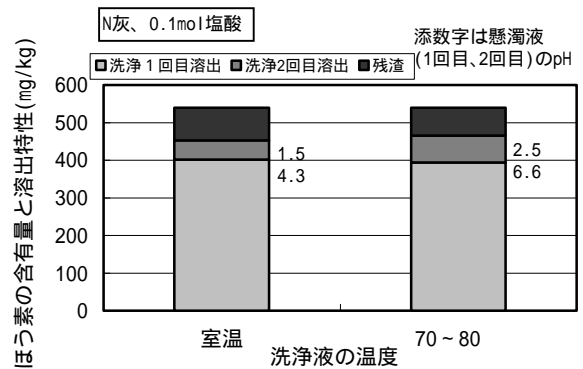


Fig.7 洗浄液温度とほう素溶出量の関係(N灰)
Boron Elution of Liquid Temperature(N ash)

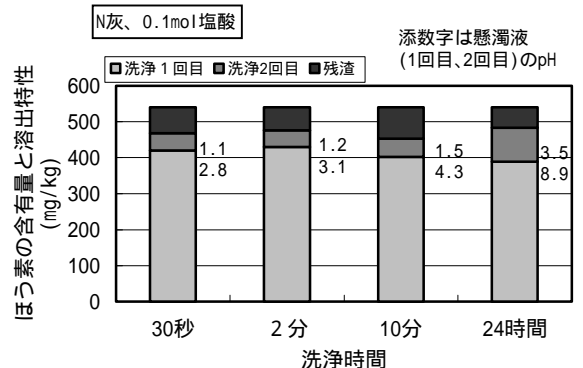


Fig.8 洗浄時間とほう素溶出量の関係(N灰)
Boron Elution of Washing Time (N ash)

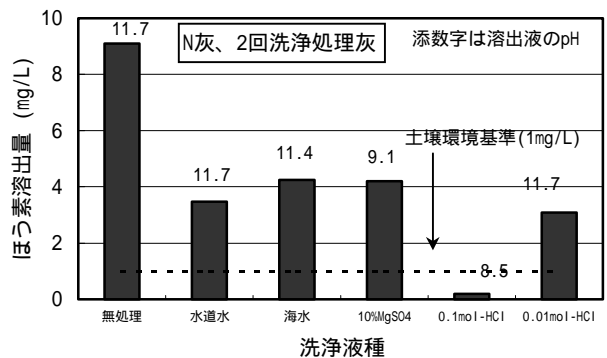


Fig.9 洗浄灰のほう素溶出量(N灰、環告13号)
Boron Elution of Washing Ashes (N ash)

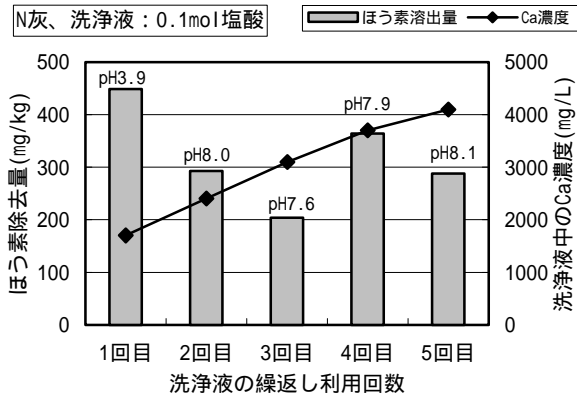


Fig.10 洗浄液繰返し利用に伴うほう素とCaの挙動(N灰) Removal Amount of Boron and Ca Concentration in the Washing Liquid

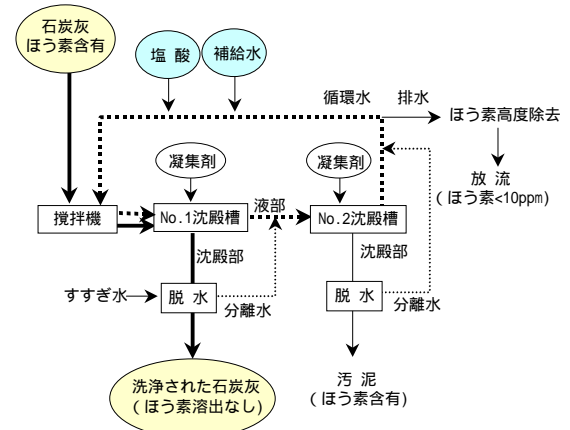


Fig.12 石炭灰のほう素洗浄除去 基本フロー Flow Diagram of the Coal Ash Washing Processing

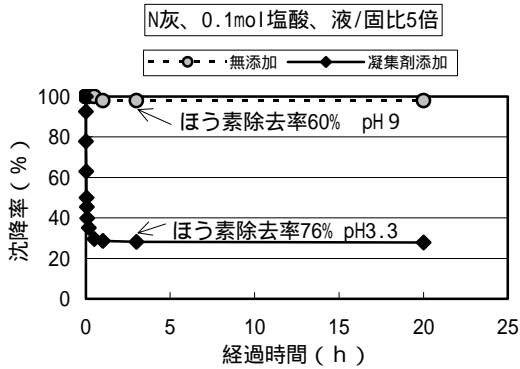


Fig.11 固液分離材による沈降速度の比較 Comparison of the Sedimentation Velocity by Separation Material

5. 洗浄システムの検討

石炭灰を希塩酸洗浄することによって、ほう素の大部分(溶出しやすい部分のほぼ全部)を除去できることが室内実験で明らかになった。

そこで、この方法を現場に適用するための基本システムを検討した。石炭灰のほう素洗浄除去の基本フローをFig.12に示す。まず、石炭灰と洗浄液を攪拌機で懸濁液pHを4程度に保ちながら攪拌する。その後、No.1沈殿槽で凝集剤を用い、沈降分離する。液部については、No.2沈殿槽に移してpH調整し、凝集沈殿によって汚泥とともに大部分のほう素を取り出す。液部については、補給水および塩酸を追加し、再び洗浄液として利用する。また、No.1沈殿槽において沈降分離した沈殿部(石炭灰+間隙水)については、間隙中の余剰酸をすすぎ洗浄によって除去し、埋立材などとして有効利用する。全体として塩類濃度調整のために必要になる排水は、高度処理によって無害化し放流する。

6. まとめ

室内試験において石炭灰のほう素洗浄試験を実施し、以下の成果が得られた。

- 1)石炭灰からのほう素の溶出は、懸濁液pHによって支配されることが明らかになった。低pH域でほう素溶出量が増大する特性を洗浄処理技術に応用した。
- 2)石炭灰の洗浄条件(薬剤・pH・濃度・液/固比・温度・時間・すすぎ・洗浄液繰返し利用)をパラメータにした実験を行い、洗浄処理の最適化に有用なデータを取得した。
- 3)洗浄液に希塩酸を用いることによって、ほう素溶出量が土壌環境基準を満足するレベルまで、ほう素を大部分除去できる技術的見通しを得た。
- 4)希塩酸で洗浄した灰は、ほう素と同時に高アルカリ成分(Ca, Na, K, Mgなど)が洗浄除去された。このことは、埋立処分場の浸出水pH処理の負荷低減に役立つと考えられる。
- 5)室内試験の結果に基づき、洗浄プラント基本システムを考案した。

参考文献

- 1) 中央環境審議会水質部 排水規制等専門委員会：水質汚濁防止法に基づく排水の排出，地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について（報告），pp.12～18，（2000.12）
- 2) 片岡，他：洗浄による石炭灰およびゴミ固形燃料焼却灰の環境負荷低減技術に関する実験的検討 - 六価クロム，セレン，砒素およびほう素の洗浄効果 - ，電力中央研究所，（2001.9）
- 3) 松坂，他：土壌・植物・環境事典，(株)博友社，pp.208～216，pp.278～314，（1994）
- 4) 化学工業日報社：13599の化学商品，pp.162～165，（1999）