

石炭灰のほう素不溶化処理に関する研究

甚野 智子 久保 博

Study on Boron non-Elutionized Processig of Coal Ash

Tomoko Jinno Hiroshi Kubo

Abstract

In this study, we investigated the effect of boron encapsulation processing by some materials at a coal ash reclamation disposal area, paying attention to boron with a possibility of exceeding soil environmental quality and drainage standards. Boron elution from the solidified products with blast furnace cement and mixture of quick lime and gypsum was found to meet the Environmental Quality Standards for soil pollution. It became clear that admixtures with pH of solidified product of more than 12 and/or promote the formation of ettringite were effective in boron encapsulation.

概要

本報告は、石炭灰埋立処分場において、土壤環境基準および排水基準を超える恐れのあるほう素に着目し、石炭灰からのほう素の溶出をできるだけ抑制させる不溶化処理について検討したものである。5種類の添加材のほう素不溶化効果を比較した結果、添加材に高炉セメントB種または石灰+石膏を用いることによって、ほう素溶出量が土壤環境基準値(1mg/L)を満足した。石炭灰埋立処分場での浸透水を模擬し、透水試験機を用いて長期的な浸透水のほう素濃度について調査した。これらの実験から、石炭灰ほう素の不溶化には、固化体のpHを12以上に保持すること、およびエトリンサイト生成を促すことが有効であった。

1. はじめに

石炭灰は、平成12年度で年間843万ト発生し、そのうち693万ト(82%)が有効利用され、残りの150万トは埋立処分されている。有効利用の内訳は、主にセメント分野では、セメントの原材料や混和材、土木分野では土工材料や道路材料、建築分野、農業水産分野などである。

平成13年3月に、新たな規制物質として、ふっ素、ほう素、硝酸性・亜硝酸性窒素が「土壤環境基準」に追加され、同年7月にはふっ素とほう素が「排水基準」に追加された。ほう素は土壤環境基準で1mg/L以下、排水基準で陸域10mg/L以下、海域230mg/L以下である。

ほう素は、化合物として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、防腐剤・殺虫剤などの用途がある。人体への影響は、高濃度摂取による嘔吐、腹痛、下痢および吐き気などである¹⁾²⁾。

石炭には、ほう素が数～数百mg/kg含まれる。石炭灰は、石炭中の不燃性元素が濃縮されたものであるから、ほう素含有量が比較的多く、その溶出が上記基準値を上回る場合がある。したがって、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³⁾。石炭灰を有効利用するためには、溶出に関する基準、すなわち土壤環境基準を満足する必要がある。石炭灰埋立処分場では、浸透水のほう素濃度が、排水基準を超える可能性も考えられる。したがって、石炭灰埋立処分場では、浸透水のほう素処理を必要としない埋立技術の開発が望まれている。

前報⁴⁾では、石炭灰中のほう素を除去する基礎的な洗浄

実験を行い、希塩酸洗浄によって、ほう素溶出量を土壤環境基準以下に低減できることを報告した。

本報告は、前報とは対照的に、石炭灰からのほう素溶出の抑制、すなわち不溶化処理を検討したものである。

2. 使用材料

2.1 石炭灰

実験に用いた石炭灰は、石炭火力発電所から発生したもので、アルカリ分などの化学組成およびほう素含有量が代表的と考えられる試料である。

石炭灰の物理性状はTable 1に示すように、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構成鉱物をTable 2に示す。pHは、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、石炭灰をpH7にするための酸消費量であり、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り、他の鉱物として、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどが認められた。

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、N灰が9.1mg/L、W灰が2.2mg/Lであり、ほう素含有量は、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。

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 添加材

添加材には、セメント系として高炉セメントB種(以下、高炉B種)、中性固化材としてMg系固化材(以下、Mg系)、地盤改良材として石膏系地盤改良材(以下、石膏系)、生石灰+二水石膏(配合比1:2、以下、石灰+石膏)、高炉B種+二水石膏(配合比2:1)の5種類を用いた。

3. 試験方法

(1)混合・突固め 石炭灰を含水比25%に調整し、添加材を0~8%(乾灰質量当り)に加え、小型ホバート型ミキサーを用いて混合した。これをランマー(1.2kg、H30cm)を用いて、モールド(5cm×h10cm)に突固めた(25回/層×3層)。これらの条件は、石炭灰埋立処分場に埋立てられた場合の石炭灰の含水比、および密度(湿潤密度約1.6g/cm³)を考慮したものである。

(2)強度・透水係数 材齢7日および28日間密閉気中養生した供試体の一軸圧縮強度、透水係数を測定した。透水試験で得られる浸透水については、後述のFig. 8に示すように採水してほう素等の分析を行った。

(3)ほう素溶出量 7日および28日の供試体について、環境庁告示第13号法(以下、環告13号)による溶出試験、タンクリーチング試験⁵⁾を行った。タンクリーチング試験は、材齢28日の固化体400gを塊のまま、質量の10倍量の蒸留水4Lに28日間浸漬・静置した後の浸漬水の水質を調査するものである。

4. 不溶化処理の結果と考察

4.1 ほう素不溶化効果

N灰、材齢7日のほう素溶出量をFig. 1に示す。無添加(水分は25%添加されている)の場合、ほう素溶出量は0.9mg/Lであった。これは、Table 3に示したほう素溶出量9.1mg/Lに比べ、大幅に低かった。この理由として、水分添加の状態では養生されたことにより、高アルカリ性に維持されたことが挙げられる。高pHによるほう素不溶化については後述する。

Mg系と石膏系は、添加することによってほう素溶出量が増大し、不溶化効果が認められなかった。一方、石灰+石膏、高炉B種は不溶化効果が認められ、添加量とともにほう素溶出量が低下し、土壌環境基準を満足した。高炉B種+石膏の場合は、無添加と同程度であった。

上記のN灰の結果とW灰の結果を含め、溶出液pHとほう素溶出量(環告13号法)の関係をFig. 2に示す。N灰の場合、添加材の種類や量によって異なるが、全体的に見ると、pHの低下に伴ってほう素溶出量が増大した。このこ

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

項目	石炭灰	N灰	W灰
灰の状態			
粒度	礫分 2mm以上(%)	0.0	0.0
	砂分 75μm~2mm(%)	4.4	13.8
	シルト分 5~75μm(%)	73.6	54.8
	粘土分 5μm未満(%)	22.0	31.4
	最大粒径 (mm)	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)	2.279	2.393	

Table 2 石炭灰の化学性状と構成鉱物
Chemical Composition and Minerals of Coal Ashes

項目	石炭灰	N灰	W灰
pH (1:2、24時間後)			
電気伝導度 EC(mS/m)			
灰アルカリ度 (mol/t)			
化学組成 (%、蛍光X線)	SiO ₂	56.1	55.1
	Al ₂ O ₃	31.6	23.2
	Fe ₂ O ₃	3.66	3.12
	Na ₂ O	0.45	0.65
	K ₂ O	0.60	0.61
	CaO	3.99	11.9
	MgO	0.95	2.55
	SO ₃	0.44	0.95
合計			
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)	+	-

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

項目	石炭灰	N灰	W灰
液固比10倍による溶出量 (mg/L、環告13号法)	ナトリウム(Na)	11	21
	カリウム(K)	1.9	1.8
	カルシウム(Ca)	480	1200
	マグネシウム(Mg)	<0.05	<0.05
	全鉄(T-Fe)	<0.01	-
	ケイ素(Si)	1.9	-
	アルミニウム(Al)	2.0	-
	硫酸(SO ₄)	310	270
	塩素(Cl)	0.4	0.8
	カドミウム(Cd)	<0.001	<0.001
	シアン(CN)	<0.005	0.008
	鉛(Pb)	<0.01	<0.01
	六価クロム(Cr ⁶⁺)	0.25	0.16
	砒素(As)	<0.005	<0.005
	総水銀(T-Hg)	<0.0005	<0.0005
	セレン(Se)	0.12	0.010
	ほう素(B)	9.1	2.2
	ふっ素(F)	1.4	0.8
	硝酸性および亜硝酸性窒素 NO ₃ -N+NO ₂ -N	<0.05	<0.05
	pH	11.7	12.3
EC (mS/m)	341	1137	
ほう素含有量 (mg/kg)	540	580	

とから、ほう素の不溶化処理には高pHに維持することが有効である。

W灰は、添加材種によるpHおよびほう素溶出量の差異がほとんどなかった。このことは、W灰自体のpHが高いことによると考えられる。

上記からほう素不溶化効果の高かった高炉B種および石灰+石膏について供試体を作製し、強度・透水試験、およびほう素溶出試験を実施した。

4.2 強度と透水係数

(1)強度 7日および28日の固化体について、添加量と一軸圧縮強度の関係をFig. 3に示す。一軸圧縮強度は、無添加の場合、7日後0.4N/mm²、28日後0.6N/mm²であった。高炉B種および石灰+石膏の場合、いずれの添加材でも添加量・材齢に伴って増大し、28日後の強度は、高炉B種8%添加で2.7N/mm²、石灰+石膏8%添加で、4.7N/mm²であった。石灰+石膏の場合、高炉B種よりも約2倍高い強度を示した。このことは後述するエトリンサイト生成に起因すると考えられる。

(2)透水係数 添加量と透水係数の関係をFig. 4に示す。透水係数は、無添加の場合、 1×10^{-3} cm/sであったが、添加量の増加に伴って低下し、高炉B種8%添加の場合、 1×10^{-4} cm/s、石灰+石膏8%添加の場合、 1×10^{-5} cm/sのオーダーになった。

(3)強度と透水係数の関係 一軸圧縮強度と透水係数の関係をFig. 5に示す。強度と透水係数には相関が認められ、例えば、一軸圧縮強度2.5N/mm²の時に透水係数 1×10^{-4} cm/sであった。

4.3 ほう素溶出量

4.3.1 環告13号法溶出試験 添加量とほう素溶出量の関係をFig. 6に示す。ほう素溶出量は、いずれの固化体でも0.1~0.9mg/Lで土壤環境基準値(1mg/L)を下回っており、添加量や材齢に伴って減少した。高炉B種8%添加で0.1mg/L、石灰+石膏8%添加で0.17mg/Lであった。なお、無添加の場合のほう素溶出量は、7日後で0.9mg/L、28日後で0.2mg/Lであった。

4.3.2 タンクリーチング試験 添加量とほう素溶出量の関係をFig. 7に示す。ほう素溶出量はいずれも0~0.24mg/Lの範囲にあった。タンクリーチング試験によるほう素溶出量は環告13号の値よりも小さかった。このことは、環告13号による溶出が、固化体を5mm以下に粉碎し、6時間振とうという強烈なエネルギーを与えられるため、タンクリーチング試験に比べて、固化体が細粒化し、溶出表面積が、大幅に増大するためと考えられる。

4.3.3 浸透水試験 4.2節に述べたように不溶化処理灰の透水係数は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ cm/sのオーダーであった。このことは、透水性の比較的低い地盤に相当するが⁶⁾、埋地地盤において浸透水量を無視できる難透水性とはいえない。そこで、従来の環告13号やタンクリーチング試験による評価とは別に、透水試験装置を用いて浸透水の水質を調

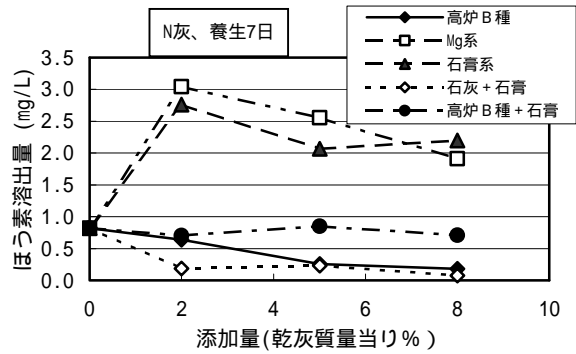


Fig.1 添加量とほう素溶出量(環告13号)の関係

Relationship between Amount of Admixture and Leaching of Boron

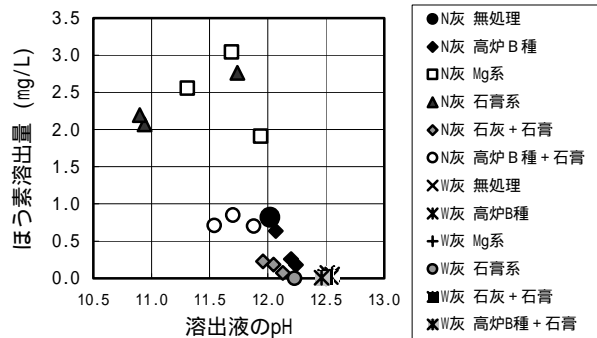


Fig.2 溶出液のpHとほう素溶出量の関係

Relationship between pH and Boron Concentration of Leaching

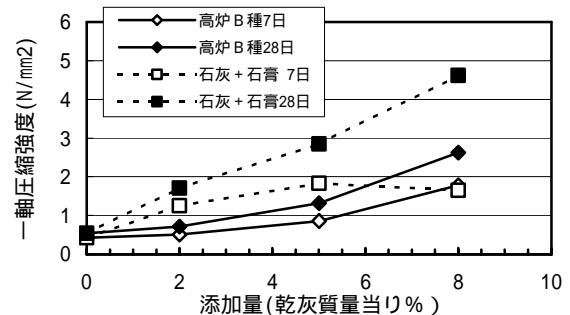


Fig.3 添加量と強度の関係 (N灰)

Relationship between Amount of Admixture and Compressive Strength

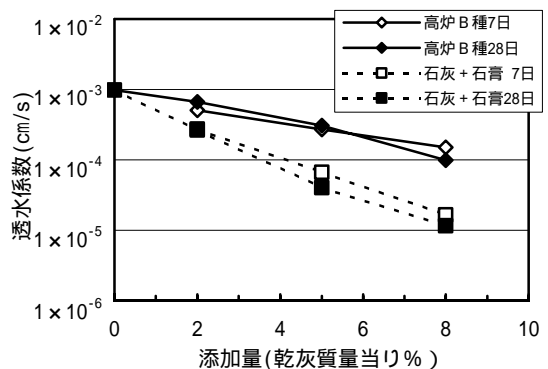


Fig.4 添加量と透水係数の関係 (N灰)
Relationship between Amount of Admixture and Permeability

査した。試験で得られた浸透水は、固化体を通じた水である。なお、実際の石炭灰埋立処分場では、表流水や蒸発による損失があるので、雨量の一部が浸透水となる。

Fig. 8に示すように、固化体に0.05～0.3MPaで加圧(圧力一定)により注水を行った。浸透水/固化体体積比(以下、Q/V)1～10の時点で浸透水のpH、ほう素濃度および固化体の主な成分の一つでありpHと関連が大きいカルシウム濃度を調査した。

(1) 高炉B種 高炉B種を用いた場合の、Q/Vとほう素濃度の関係をFig. 9に示す。ほう素濃度は、無添加の場合、Q/V=3以降、急激に増大した。Q/V=3で0.5mg/Lであったが、Q/V=4で0.9mg/L、Q/V=10では3.3mg/Lになった。2%添加の場合、ほう素濃度の増大は、無添加に比べると緩やかであるが、Q/V=8以降急増し、Q/V=10では2.7mg/Lになった。5%添加の場合、無添加および2%添加に比べ、ほう素濃度の増加が抑制され、Q/V=10でも1mg/L以下であった。8%添加の場合は5%よりもさらに、Q/Vに伴うほう素濃度の増大はわずかであり、Q/V=10で0.5mg/L程度に抑制され、不溶化効果が持続した。

Q/VとpH、カルシウム濃度の関係をFig. 10に示す。無添加の場合の浸透水のpHは、初期に12.0であったが、Q/Vすなわち浸透水量の増加とともに徐々に低下し11.7になった。また、8%添加の場合の浸透水量に伴うpH低下は、12.1から12.0とわずかであった。

浸透水のカルシウム濃度は、無添加の場合、浸透水量とともにQ/V=2の470mg/LからQ/V=10で260mg/Lに減少した。高炉B種添加の場合、無添加に比べ初期濃度は同じであったが、Q/V=2以降、浸透水量に伴うカルシウム濃度低下は緩やかであった。8%添加の場合、Q/V=2で511mg/L、Q/V=10で500mg/Lであり、わずかな低下であった。pHとカルシウム濃度は、同じ傾向を示した。

(2) 石灰+石膏 添加材に石灰+石膏を用いた場合のQ/Vとほう素濃度の関係をFig. 11に示す。石灰+石膏2%添加の浸透水のほう素濃度は、Q/V=6以降急増したが、無添加に比べると低い濃度であった。5%添加の浸透水のほう素濃度は、Q/V=1～5で1～0.6mg/L、Q/V=6～10では、0.8～0.9mg/Lで推移した。8%添加の浸透水のほう素濃度は、5%添加よりも低下し、0.4～0.7mg/Lと低い値を推移した。石灰+石膏5%以上の添加では、浸透水量がQ/V=10まで達しても、浸透水のほう素濃度は、環境基準値(1mg/L)以下の低い値に維持された。

Q/VとpH、カルシウム濃度の関係をFig. 12に示す。浸透水のpHは、石灰+石膏の添加量の増大およびQ/Vに伴って低下した。特に石灰+石膏の添加量によるpHの差は明瞭で、無添加のpHはQ/V=1で12.0、Q/V=10で11.7であったのに対し、例えば、石灰+石膏2%添加では、Q/V=1で11.9、Q/V=10で11.4に低下し、5%添加では、Q/V=1で11.7、Q/V=4以降、ほぼpH11.2であった。8%添加では、Q/V=1で11.4、Q/V=4で10.9、Q/V=10で10.8に低下した。このことは、前述の高炉B種の場合とは異なっていた。

カルシウム濃度は、石灰+石膏の添加量の増大によって

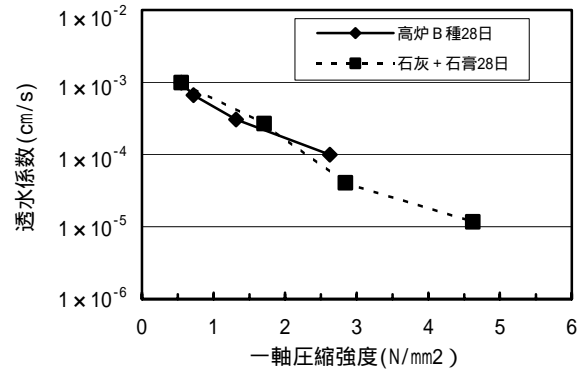


Fig.5 一軸圧縮強度と透水係数の関係
Relationship between Compressive Strength and Permeability

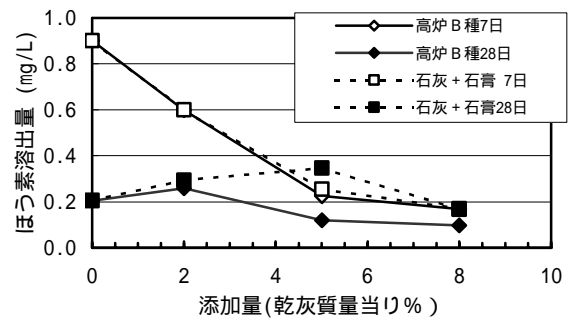


Fig.6 添加量とほう素溶出量の関係
Relationship between Amount of Admixture and Leaching of Boron

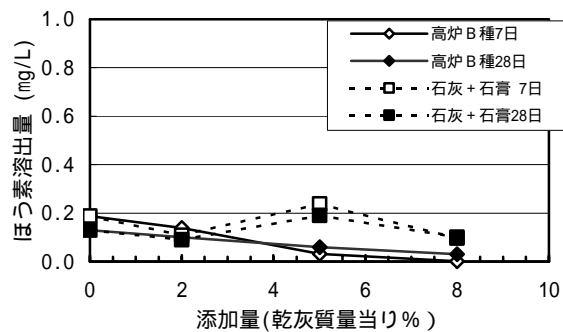


Fig. 7 タンクリーチング試験によるほう素溶出量
Leaching of Boron by Tank Reaching Test

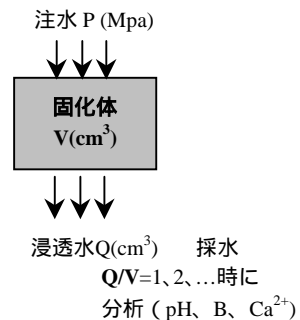


Fig.8 透水試験時の浸透水の採取
Sampling of Penetrated Water by Permeability Test

激減した。2%添加では、 $Q/V=2$ で265mg/L、 $Q/V=10$ で113mg/Lになり、緩やかに低下した。5%および8%添加の場合、 $Q/V=2$ 以降60~80mg/Lを保っていた。このことは、pHの傾向と関連があると考えられる。

石灰+石膏の添加量が増すほど混合物（石炭灰+石灰+石膏）中のカルシウム含有量は、計算上、増大する。しかし、浸透水中のカルシウム濃度は、石灰+石膏の添加量の増大に伴い減少した。そして、浸透水のpHも低下した。このことは、添加したカルシウム成分は、石炭灰との化学反応により、溶出し難い形態すなわち水和結晶の生成によるためと考えられる。固化体の一軸圧縮強度と透水係数の結果は、石灰+石膏の添加量が多いほど水和結晶の生成が活発なことを示している。

(3) 浸透水のpHとほう素濃度 Fig. 9 ~ Fig. 12の結果を浸透水pHとほう素濃度の関係に書き換えたものをFig. 13に示す。無添加と高炉B種は同じ傾向を示し、浸透水がpH12以上に保持されれば、ほう素濃度が1mg/L以下に抑制された。しかし、浸透水の増大に伴いpHがわずかに低下しただけで、ほう素濃度が著しく増加した。高炉B種の場合は、浸透水量の増大によるpH低下が非常に緩速であった。Fig. 2でも示したように、ほう素の溶出は高pH域では小さく、pHのわずかな低下に伴い急増することから、Fig. 13の無添加および高炉B種のほう素溶出挙動は、浸透水の平衡pHによって説明される。

一方、石灰+石膏の場合、全く異なる挙動を示し、pHが低下しても不溶化効果が持続した。この理由として、石灰+石膏を用いた固化体は、水和結晶すなわち4.4節に述べるエトリンガイト結晶中へのほう素の保持、固定反応が生じていると考えられる。

4.4 固化体中の生成鉱物

石炭灰に高炉B種および石灰+石膏を8%添加し、28日間養生した固化体の生成鉱物をX線回折によって調査した。X線回折図をFig. 14に示す。高炉B種の場合、石炭灰に含まれていた石英、ムライトのピークが強く、生成鉱物であるエトリンガイトのピークは弱かった。一方、石灰+石膏を添加した場合、石炭灰に含まれていた鉱物に加え、エトリンガイトのピークが非常に強く現れた。エトリンガイトは、石炭灰に由来する Al_2O_3 、 CaO (石灰)、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (石膏)および水が反応して生成される。エトリンガイトの活発な生成は、強度増大や透水係数低下、さらに、ほう素や砒素、セレンなどの微量元素は、エトリンガイトの SO_4^{2-} と置換されることにより結晶中に固定されることが知られており⁷⁾、ほう素の不溶化効果にも寄与していると考えられる。

4.5 ほう素不溶化処理適用性の一考察

石炭灰のほう素は、添加材無添加の場合でも、石炭灰の有する高pH条件によって、初期段階では溶出し難い状態にある。しかし、石炭灰に水が浸透した場合、間隙水のpHが徐々に中性化し、浸透水のほう素濃度が急増する。

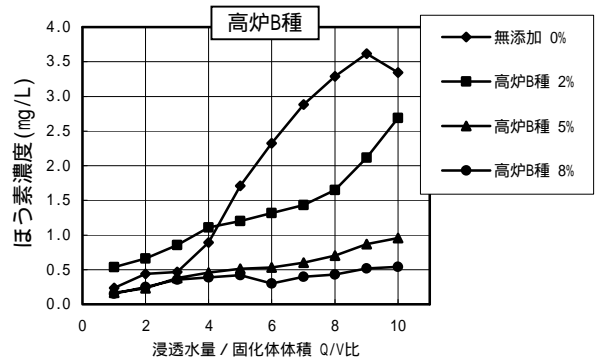


Fig. 9 Q/Vとほう素濃度の関係
Boron Concentration of Leaching plotted against Q/V

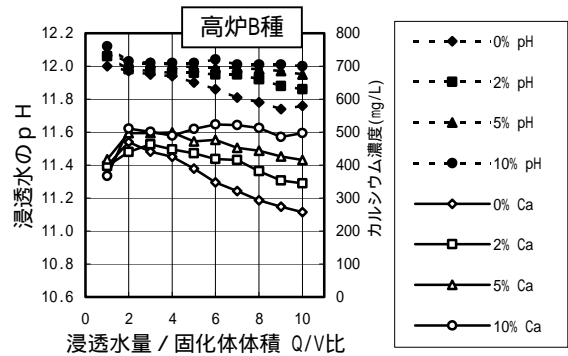


Fig. 10 Q/VとpH, カルシウム濃度の関係
pH and Ca Concentration of Leaching plotted against Q/V

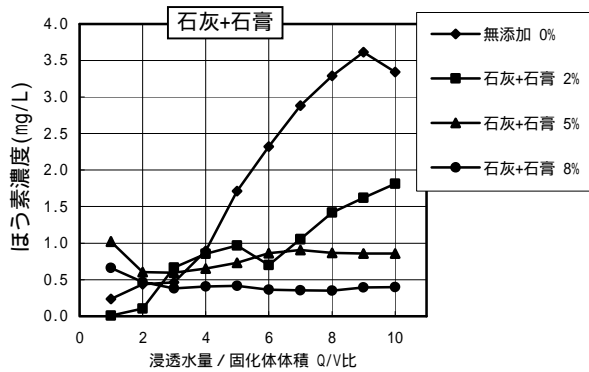


Fig. 11 Q/Vとほう素濃度の関係
Boron Concentration of Leaching plotted against Q/V

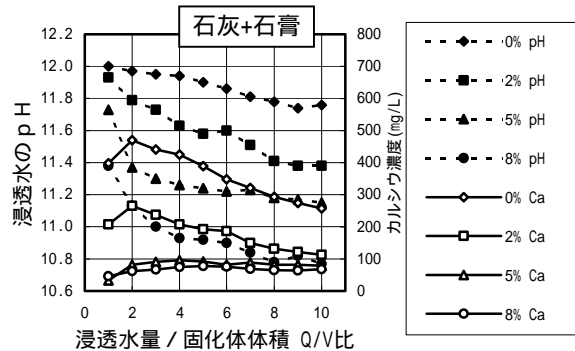


Fig. 12 Q/VとpH, カルシウム濃度の関係
pH and Ca Concentration of Leaching plotted against Q/V

長期のほう素不溶化のためには、添加材無添加では不十分である。

添加材として高炉B種を用いた場合、高pHを保持することによって、より長期のほう素不溶化が可能になる。しかし、その浸透水のpHは、高いレベルで持続することになり、石炭灰埋立処分場では長期間のアルカリ排水処理設備が必要である。

石灰+石膏を用いて不溶化処理した場合、ほう素がエトリンサイト結晶中に固定され、ほう素溶出を抑制できる。その場合の、浸透水のpHは、無添加や高炉B種の添加に比べると大幅に低減され、石炭灰埋立処分場での水処理の負荷が低減されるという特長がある。

5. まとめ

石炭灰のほう素不溶化を目的として、添加材の効果を比較検討した。その結果、高炉B種および石灰+石膏を添加することによって次の成果を得た。

- 1) ほう素溶出量は、土壤環境基準値(1mg/L)を満足し、浸透水量 $Q/V=10$ でもほう素濃度1mg/L以下を維持した。
- 2) 石灰+石膏を用いた場合、ほう素不溶化とともに、浸透水のpHが高炉B種に比べてより中性に近くなり、高pHが緩和された。
- 3) 高炉B種のほう素不溶化メカニズムは、高pH(12以上)の保持であると考えられる。
- 4) 石灰+石膏のほう素不溶化メカニズムは、エトリンサイトの生成に伴う同結晶中へのほう素の取り込み、固定であると考えられる。

石炭灰ほう素対策として、前報では、酸洗浄によるほう素除去について報告した。本報では、溶出を抑制する不溶化処理の基礎的試験の結果を述べた。これら二つの工法は、ほう素の化学的な除去と、化学的な固定化という相対立する技術であるが、それぞれ適用上の特徴を有し、有効な技術である。

6. 謝辞

本研究は、相馬環境サービス㈱の熊谷祐一氏に貴重な助言を頂いて実施したものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 松坂, 他: 土壤・植物・環境事典, (株)博友社, pp.208 ~ 216, pp.278 ~ 314, (1994)
- 2) 化学工業日報社: 13599の化学商品, pp.162 ~ 165, (1999)
- 3) 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

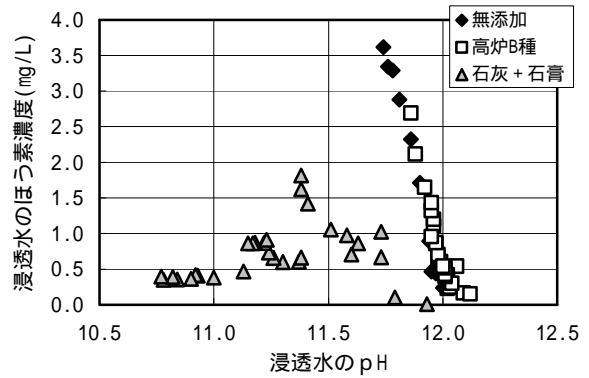


Fig.13 浸透水のpHとほう素濃度の関係

Relationship between pH and Boron Concentration of Penetrated Water

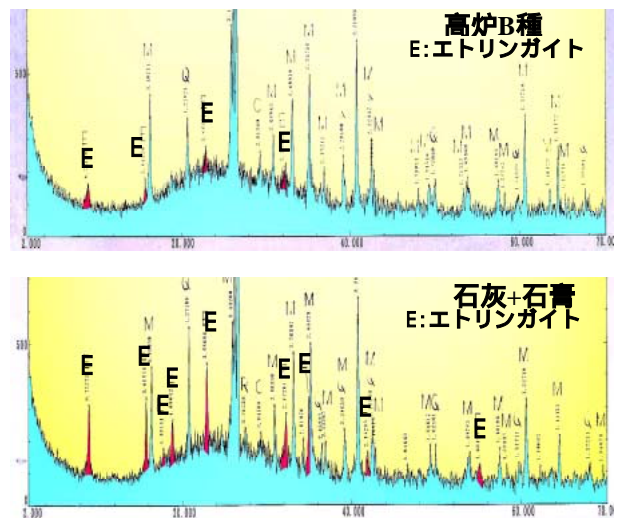


Fig. 14 固化体のX線回折図
X-ray Diffraction Pattern of Solidified Products

等の規制に係る項目追加等について(報告), pp.12 ~ 18, (2000.12)

- 4) 甚野, 久保: 石炭灰の酸洗浄によるほう素除去の基礎実験, 大林組技術研究所報 No.65, pp95 ~ 100, (2002)
- 5) 建設省技調発第48号建設大臣官房技術審査官通達, (2000.3)
- 6) 社団法人地盤工学会: 土質試験の方法と解説, p.335, (2000)
- 7) J.K.Solem-Tishmack et al.: High-Calcium Coal Combustion By-Products: Engineering Properties, Ettringite Formation, and Potential Application in Solidification and Stabilization of Selenium and Boron, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.3, pp.658-670, (1995)