

石炭灰の酸洗浄によるほう素除去技術の開発（その2）

石炭灰の酸洗浄プラント実証試験

井 出 一 貴 佐 藤 祐 司 甚 野 智 子
久 保 博 新 村 亮

Development of Boron Removal Technology by Acid Washing of Coal Ash (Part2)

Verification Test by small Plant

Kazuki Ide Yuji Sato Tomoko Jinno

Hiroshi Kubo Akira Shimmura

Abstract

Boron in coal ash may become a problem because boron was added to the soil environmental standard in 2001. The authors have checked boron removable by carrying out acid washing of coal ash and confirmed that boron elution was reduced. We manufactured a small examination machine that can process 0.5ton of coal ash a day. Then, we experimented to check the influence of continuation processing, the practicality of the boron recovery system, and the safety of washed ash, and verified the validity of this system.

概 要

平成13年に土壌環境基準にほう素が追加され、石炭灰中のほう素が問題になる場合がある。筆者らは、室内試験で石炭灰を酸洗浄によって、ほう素を除去し、溶出量を低減できることを確認した。この報告では、洗浄処理能力0.5t/日レベルの小規模な実証プラントを試作し、連続処理の適応性、ほう素回収システムの実用性、洗浄灰の安全性の調査を目的として実証試験を行った。その結果、洗浄灰のほう素溶出量が環境基準を満足すること、また、ほう素抽出・回収システム、脱水すすぎシステムなどが実用的であることを明らかにした。

1. はじめに

日本の総発電量のうち約14%は石炭火力発電で賄われている。電力事業及び一般産業から排出される石炭灰は、平成14年度において923万トン(前年度比43万トン増)で、今後も電力需要の伸びに伴い増加が見込まれている。石炭灰発生量の約80%は、セメント原料、土木・建築材料などに有効利用され、残りは埋立て処分されている。

石炭灰は土壌とよく似た化学組成の微細粒子であるが、一般的な土壌に比べてカルシウムやほう素等を多く含むことが特徴である。このうち、ほう素は、平成13年3月に土壌環境基準、同年7月に排水基準に新規規制物質として追加された。したがって、石炭灰を埋立て材として利用したり、埋立処分場の浸出水を水処理する際、ほう素対策が必要となる場合が生じている。¹⁾

筆者らは、室内試験で、石炭灰のほう素除去に関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環境基準値以下に低減できることを報告した。²⁾³⁾

本報では、石炭灰を対象として、ほう素抽出・すすぎ・固液分離の一連のシステムを有する実証プラントによる実証試験を実施し、本技術の評価を行った。

2. 石炭灰の酸洗浄処理技術の原理

酸洗浄処理の概念をFig. 1に示す。石炭灰に酸を加え攪拌することによって、灰粒子の表層に存在するほう素や重金属を抽出液中に抽出し、固液分離操作により除去する。つぎに、固液分離で得られた灰を、水によるすすぎを行い、脱水し洗浄灰とする。

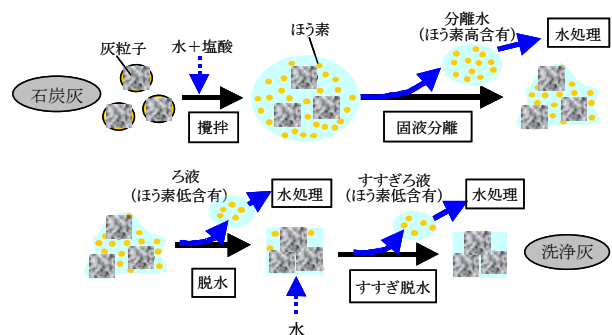


Fig. 1 洗浄処理の概念図

Basic Concept of the Coal Ash Washing Processing

3. 実証プラントによる酸洗浄試験

3.1 石炭灰

試験に用いた石炭灰は、石炭火力発電所から排出された3種類(A灰, B灰, C灰)で、いずれも乾灰である。石炭灰の性状をTable 1に示す。いずれの灰も粒度は5~75 μmが83~93%と多かった。また、粒子密度は2.1~2.3g/cm³であり、石炭灰として一般的な値であった。A, B灰のpHは約12と高アルカリ性を示したが、C灰のpHは約9と弱アルカリ性であった。このことはC灰のCaO含有量がA, B灰に比べてかなり低いことと関連していると考えられる。主な構成鉱物は、石英とムライトであり、灰種による違いはなかった。A, B, C灰いずれも、ほう素溶出量(環境省46号法)が3~12mg/Lで、土壤環境基準値1mg/Lを超えていた。ほう素の含有量は、環境省告示19号法では56~350mg/kgで、底質調査方法(圧力容器法)による全分析では、1.1~1.4倍高い値を示した。ほう素含有量は土壤環境基準値4000mg/kgを下回っていた。Fig. 2に示すように、ほう素溶出量は、ほう素含有量とともに増加する傾向にあった。

3.2 実証プラントと運転方法

実証試験の洗浄システムは、抽出・灰分離工程、ほう素凝集・分離工程、すすぎ脱水工程の3つの工程からなる。洗浄システムのフローをFig. 3、また、灰分離工程、ほう素凝集・分離工程の外観をPhoto 1に示す。

1) 抽出・灰分離工程 抽出槽で石炭灰に抽出液を添加混合してほう素抽出した後、中和槽、凝集槽へ移し、灰凝沈槽で沈殿した灰(以下、凝沈灰という)を回収した。凝沈灰はすすぎ脱水工程にまわした。試験条件としては、抽出液の酸濃度および液固比を変えた。

2) ほう素凝集・分離工程 抽出によって、ほう素が液中に遊離した。この液中のほう素を回収するために硫酸バンドと消石灰を加え、高pHで生成するアルミン酸カルシウムとほう素を反応させた。さらに高分子凝集剤を添加し、凝集沈殿させてほう素を回収した。上澄み液は、塩酸を添加してpH調整を行い、抽出液として循環利用した。沈殿物は、脱水機によって脱水し、ほう素回収スラッジとした。試験条件として、硫酸バンド、消石灰、高分子凝集剤の添加量は一定とした。

3) すすぎ脱水工程 凝沈灰をすすぎ脱水機に投入し、水を供給して間隙水を追い出しすすぎし、最後に脱水した。試験条件として、すすぎ水量を変えた。

3.3 結果と考察

3.3.1 ほう素の抽出 A, B, C灰の抽出槽の平衡pHとほう素抽出率の関係について室内試験、実証試験を併せてFig. 4に示す。ほう素抽出率は、抽出前・後の液中ほう素濃度の差に液固比を乗じて、石炭灰1kg当たりの抽出量を算出し、それをほう素含有量(底質調査方法)に対する割合(%)で表した。室内試験の結果から、抽出時の

Table 1 石炭灰の性状

Properties of Coal Ashes

項目	A灰	B灰	C灰	
粒子密度 (g/cm ³)	2.147	2.320	2.144	
粒度 (JIS A 1204)	2mm以上 (%)	0	0	0
	75 μm~2mm (%)	4.6	2.8	8.5
	5 μm~75 μm (%)	84.4	92.5	83.2
	5 μm未満 (%)	11.0	4.7	8.3
化学組成% (蛍光X線)	SiO ₂	75.3	60.6	69.9
	Al ₂ O ₃	16.1	23.8	24.6
	Fe ₂ O ₃	2.81	7.13	1.35
	CaO	1.64	2.47	0.85
	TiO ₂	0.71	1.05	1.58
	Na ₂ O	0.46	0.55	0.24
	K ₂ O	1.28	2.70	0.34
	MgO	1.04	0.93	0.37
	SO ₃	0.19	0.28	0.18
	合計	99.5	99.5	99.4
構成鉱物 ^{注1} (X線回折法)	石英	+++	++	+++
	ムライト	++	++	+++
	ライム	+	+	-
	ペリクレーズ	+	-	-
	マグネタイト	+	+	-
pH	12.0	12.1	8.9	
電気伝導度 EC (mS/cm)	1.37	2.33	0.45	
ほう素溶出量 (環告46号 mg/L)	5.7	12.0	2.5	
ほう素含有量 (環告19号 mg/kg)	180	350	56	
ほう素含有量 (底質調査方法 mg/kg)	190	380	79	

注1: +++多量, ++中量, +少量, -微量

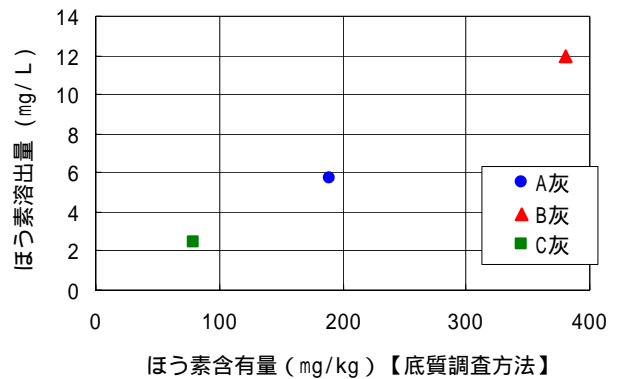


Fig. 2 使用した石炭灰の含有量と溶出量の関係

Relationship between Boron Content and Boron Elution



Photo 1 実証プラントの外観

Appearance of Verification Test Plant

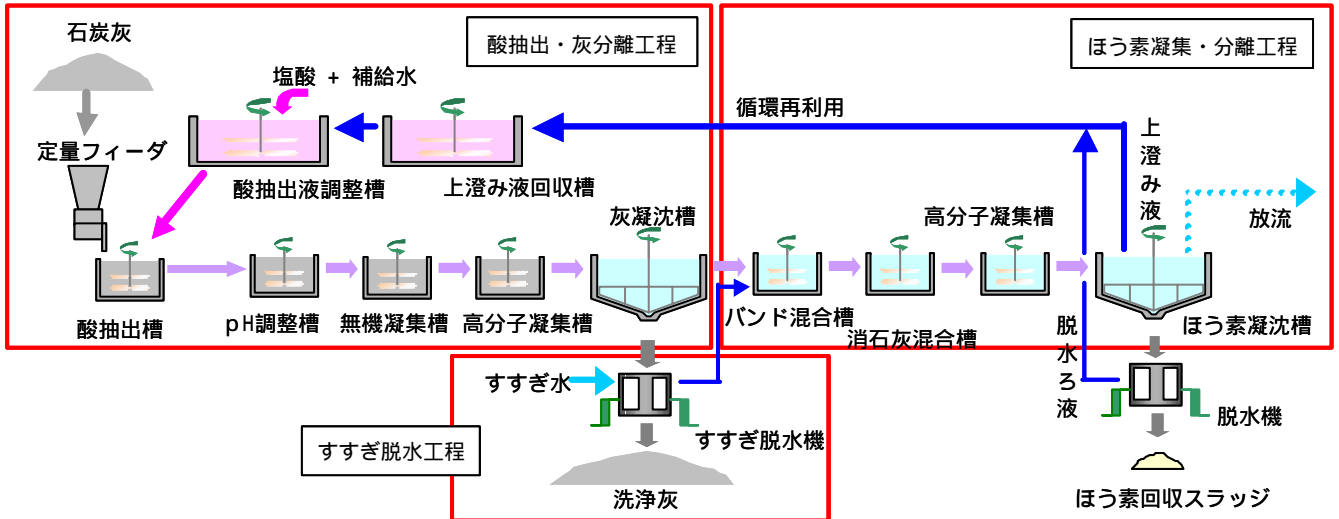


Fig. 3 洗浄システムフロー

Flow Diagram of the Coal Ash Washing Processing

pHが、高くなるとともに、抽出率が低下していることがわかる。抽出時の平衡pHが2以下の場合では80%以上と高い抽出率を示した。一方、実証試験では、抽出液の平衡pHが2以下の場合、抽出率は3種の灰とも50~70%を示した。実証試験の抽出率が室内試験よりも20~30%低かったが、これは、抽出液を繰返し利用したことによる塩類や凝集剤の蓄積、攪拌効率などの影響によるものと推測される。また、pHが一定の場合、液固比5と10での違いによるほう素抽出率の差異は見られなかった。

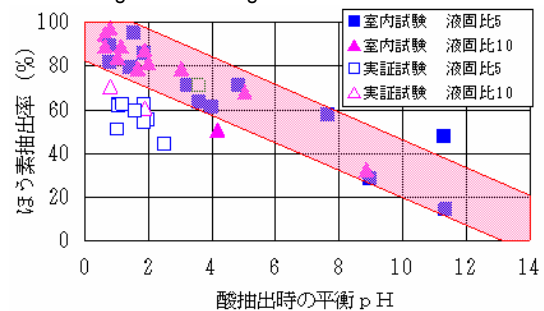


Fig. 4 酸抽出時の平衡pHとほう素抽出率の関係
Boron Elution Ratio against Mixed-solution pH

3.3.2 すすぎ効果 すすぎ脱水時に排出されるろ液について、pH、電気伝導率（以下、ECという）、ほう素濃度を測定した。また、洗浄灰の溶出試験を行った。一例としてA灰（抽出条件：平衡pH1.3、液固比5、ほう素が十分抽出された凝沈灰）の場合のろ液のEC測定結果をFig. 5に示す。なお、他の灰種でも同様な結果であった。ろ液のECは、1kg（乾燥質量）あたり2Lのすすぎ水（水道水）を流すことによって、0.4~0.5mS/cmまで低下した。各すすぎ水量ごとに洗浄灰を取り出し、環告46号法でほう素溶出濃度を測定した結果をFig. 6に示す。洗浄灰のほう素溶出量は、すすぎ水量の増加に伴い減少することがわかった。Fig. 5, Fig. 6から、ろ液のECが0.4~0.5 mS/cmになるまですすぐことによって、洗浄灰のほう素溶出量が土壌環境基準値1mg/Lを下回ることがわかった。

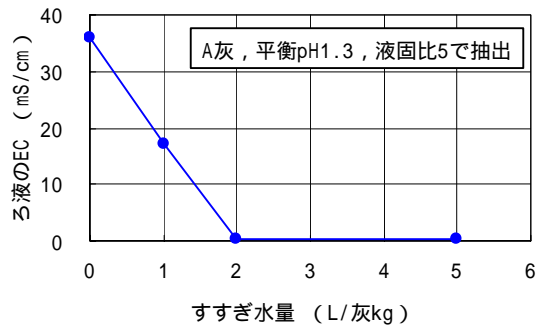


Fig. 5 すすぎ水量とろ液のECの関係
Water Volume and Electric Conductivity at the Rinse Cycle

3.3.3 洗浄灰の性状 Table 2に洗浄灰の化学的性状の一例を示す。洗浄灰は、pH7前後の中性で、ECが0.2~0.3mS/cmと低く、塩類の溶出が少ない。Fig. 7に洗浄灰と原灰について、ほう素含有量とほう素溶出量の関係を示す。B灰のようにほう素の含有量、溶出量が高い場合でも、洗浄処理によって、含有量の約76%が除去できる。ほう素溶出量は0.9mg/Lとなり土壌環境基準値を満足できた。B灰の洗浄後のほう素含有量は、C灰の原灰のほう素含有

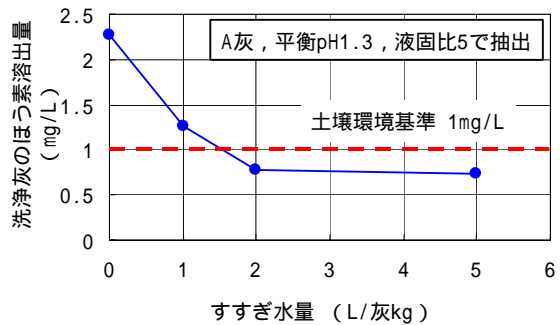


Fig. 6 すすぎ水量と洗浄灰ほう素溶出量の関係
Water Volume at the Rinse Cycle and Boron Elution of Washed Ashes

Table 2 洗浄灰の化学的性状と溶出成分
Chemical Composition and Leaching Ingredients of Washed Ashes

項目	A灰		B灰		C灰		
	原灰	洗浄灰	原灰	洗浄灰	原灰	洗浄灰	
環境省告示46号法	pH	12.0	7.7	12.1	6.9	8.9	6.7
	電気伝導度EC (mS/cm)	1.37	0.33	2.33	0.30	0.45	0.16
	ほう素溶出量 (mg/L)	5.7	0.6	12.0	0.9	2.5	0.2
環境省告示19号法	ほう素含有量 (mg/kg)	180	38	350	38	56	15
底質調査方法	ほう素含有量 (mg/kg)	190	55	380	91	79	32

量よりも多いが、ほう素溶出量は少ない。このことから、洗浄後の灰中のほう素は溶出しにくい形態で残留していると考えられる。

3.3.4 分離したほう素の回収 Fig. 8に実証プラント試験のほう素回収率を示す。ほう素回収率は、Fig. 3の灰凝沈槽の上澄液ほう素濃度に対するほう素凝沈槽の上澄液ほう素濃度の比(%)で表した。ほう素回収率は、灰凝沈槽の上澄液のほう素濃度が50mg/L以下では、75~100%と高い値を示したが、上澄液ほう素濃度の増加に伴い、やや低下する傾向がある。これは薬剤添加量を一定にして運転したためであり、ほう素濃度に対応した薬剤量を添加すれば高い回収率を維持できる。なお、循環利用される上澄液中のほう素濃度は、安定的に低濃度に維持され、放流可能な濃度であった。

4. 洗浄灰の埋立て材利用試験

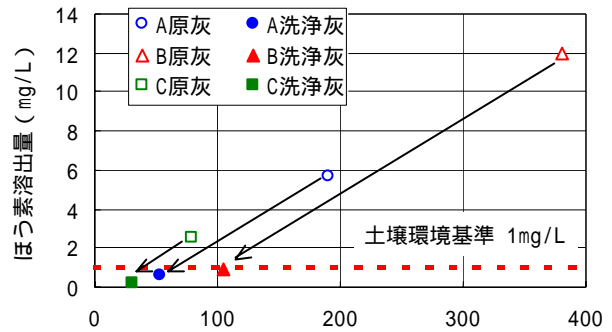
4.1 カラム試験装置と試験方法

カラム通水試験装置をFig.9 に、試験状況をPhoto 2 に示す。

洗浄灰は脱水ケーキの状態であったため、解砕し、2mm以下にふるい分けしたものを試料とした。試料3.2kgをカラムにつめ、約1.2g/cm³になるように突固めた。通水液に水道水を使用し、試験体の上部に常時、水が張られている状態とした。通水速度は、一般的な地盤中の地下水移動速度が数cm/日~数十cm/日であることから、約7~12cm/日に設定した。浸出水は適宜サンプリングを行い、浸出水量、pH、EC、ほう素濃度の分析を行った。

4.2 結果と考察

4.2.1 洗浄灰の物理・力学的性状 Table 3に洗浄灰の物理・力学的性状を示す。洗浄灰は、含水比が約25%程度である。粒子密度は3種の洗浄灰で約2.1~2.3g/cm³であり、原灰と同等である。粒度は、原灰に比べて5μm以下が約20%増加した。このことは、凝集剤による沈殿物(コロイド分)が生成したためであり、石炭灰の細粒化によるものではない。締固め時の最大乾燥密度および最適含水比は、それぞれ約1.2~1.4g/cm³、22.5~29.8%で



ほう素含有量 (mg/kg) 【底質調査方法】
Fig. 7 ほう素含有量とほう素溶出量

Relationship between Boron Content and Boron Concentration of Leaching

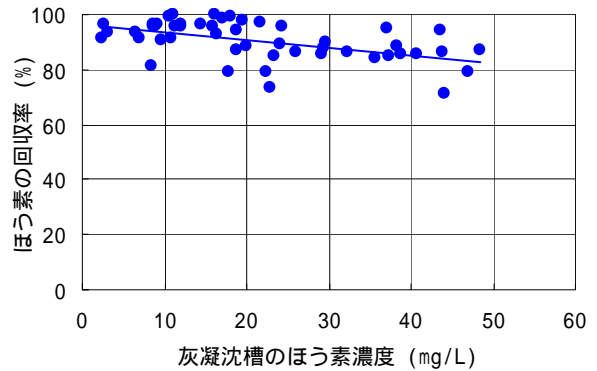


Fig. 8 ほう素濃度とほう素回収率
Boron Collect Rate from Boron Elute

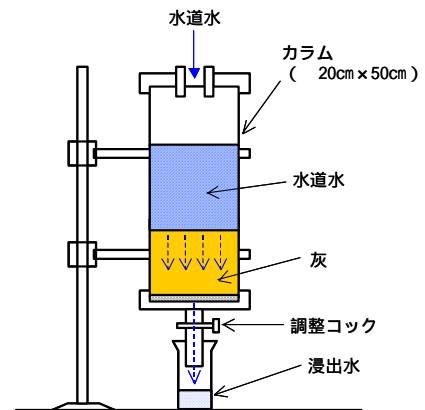


Fig. 9 カラム通水試験装置
Column Flow Test Equipment

あった。洗浄処理によって最大乾燥密度は3～5%低下し、最適含水比は7～20%増大した。最適含水比が増大したのは、コロイド分の影響によると考えられる。また、そのことにより最大乾燥密度の減少が認められた。締め固めの貫入抵抗（25回突固め時のコーン指数）は、原灰では3400～4800kN/m²で、洗浄灰では4300～5400kN/m²となり、大きな差異はなかった。以上により、洗浄灰は物理・力学的に細粒土として土材料に利用できる品質と考えられる。

4.2.2 洗浄灰の浸出水の性状 カラム通水試験の結果を示す。3種の灰で同様な結果であったが、一例としてA灰（抽出条件：平衡pH1.3、液固比5、すすぎ水量3L/灰kg）の結果について述べる。Fig. 10に通水日数と浸出水量を、Fig. 11に通水量と浸出水pHを、Fig. 12に通水量と浸出水ECを、Fig. 13に通水量と浸出水のほう素濃度の変化をそれぞれ示す。

Fig. 10に示すように、浸出水量は、洗浄灰で1.6～2.1ml/min、原灰では、2.1～2.7ml/minであり、試験期間中に著しい増減なく安定していた。原灰に比べ洗浄灰の浸出水量がやや小さくなったのは、洗浄処理によって5μm以下の細粒分が増加したためと考えられる。

浸出水のpHは、Fig. 11に示すように、原灰の場合、通水初期に高く、その後徐々に低下したが、11程度と高アルカリ性が持続した。一方、洗浄灰の浸出水のpHは、ほぼ8～9であり、中性から弱アルカリ性の範囲で安定した。

原灰の浸出水のECは、Fig. 12に示すように、pHの場合と同様に通水初期に高いが、通水量とともに低下し一定となる。一方、洗浄灰の浸出水ECは、急激に低下し、例えば通水量30L/灰kgで比べると、原灰の約1/7であった。このように洗浄灰は、原灰に比べ、塩類の溶出量が著しく低くなっていることがわかる。

浸出水のほう素濃度をFig. 13に示す。原灰の浸出水ほう素濃度は、通水初期に約21mg/Lと非常に高い値を示し、通水量とともに低下するが、土壤環境基準値よりも高い値で長期間推移している。一方、洗浄灰の浸出水ほう素濃度は、通水初期から1mg/L以下と土壤環境基準値以下



Photo 2 カラム通水試験の状況
Experiment Condition of Column Flow Test

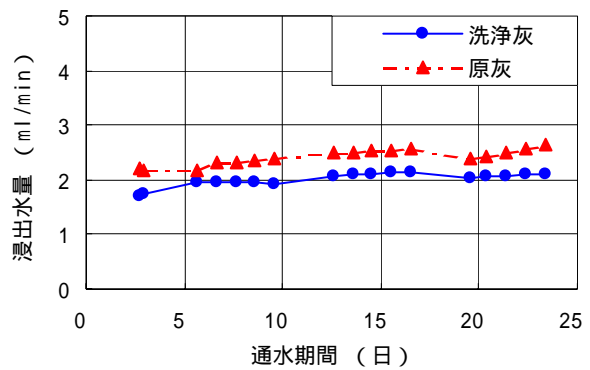


Fig. 10 通水期間と浸出水量

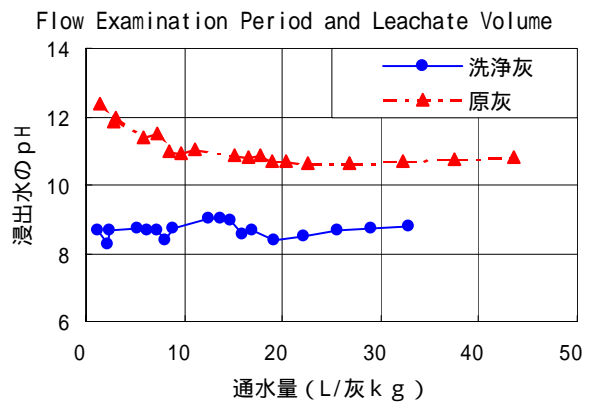


Fig. 11 通水量と浸出水pHの変化

Table 3 洗浄灰の物
Physical and Mechanical Properties of Washed Ashes

項目	石炭灰	試験法	A灰		B灰		C灰	
			原灰	洗浄灰	原灰	洗浄灰	原灰	洗浄灰
含水比 (%)		JIS A 1203	0	25	0	26	0	22
粒子密度 (g/cm ³)		JIS A 1202	2.147	2.164	2.320	2.325	2.144	2.146
粒度	2mm以上 (%)	JIS A 1204	0	0	0	0	0	0
	75μm～2mm以上 (%)		4.6	3.2	2.8	2.9	8.5	7.6
	5μm～75μm以上 (%)		84.4	67.4	92.5	72.5	83.2	59.3
	5μm未満 (%)		11.0	29.4	4.7	24.6	8.3	33.1
締め固め	最大乾燥密度 (g/cm ³)	JIS A 1210	1.227	1.193	1.439	1.392	1.310	1.247
	最適含水比 (%)		27.7	29.8	20.5	22.5	22.0	26.9
コーン指数 (kN/m ²)		JIS A 1228	3438	4783	4847	5380	4719	4292

であり、通水量とともに、さらに減少し低い値を維持している。

通水量は、年間降雨量を1,000mmとすると、原灰で約3年分、洗浄灰では約2年分の降雨量に相当する。ほう素溶出量(mg/灰kg・年)は、浸出水のほう素濃度と浸出水量から算出すると、原灰では約33mg/灰kg・年、洗浄灰では7mg/灰kg・年となり、洗浄灰では、原灰の約1/5と少ない。洗浄灰から溶出するアルカリ分、ほう素溶出量は、原灰に比べ、大幅に低減される。洗浄灰を埋立て材として利用する場合、より安全・安心な材料に改善されることが明らかになった。

5. まとめ

石炭灰の酸洗浄システムの確立を目指し、実証プラントを作製し、連続処理の適用性、ほう素回収システムの实用性、洗浄灰の評価などの試験を行った。結果を以下に要約する。

- 1) ほう素抽出率は、酸抽出・灰分離工程において、抽出槽の平衡pHを低く制御することによって、高く維持できる。また、ほう素回収率は、ほう素凝集・分離工程において、硫酸バンド、消石灰等を適量添加することによって、高効率に維持できる。そして、洗浄灰の品質は、すすぎ脱水工程において、ろ液のECを低く制御することによって、良好に維持できる。これらによって、本技術は、実用化の見通しを得た。
- 2) 本技術による洗浄灰の土質工学的な性質は、原灰に比べてほとんど差異はない。また、本技術の洗浄灰は、ほう素、アルカリ成分の溶出が長期的に低いレベルに維持される。これらのことから、酸洗浄灰は、より安全・安心な材料としての盛土、埋戻し材への利用が可能と考えられる。

謝辞

本研究は、環境省の「平成15年度次世代廃棄物処理技術基盤整備事業補助金」に採択され、実施したものである。共同研究者のオルガノ(株)山岸利男氏、七海匠氏および相馬環境サービス(株)熊谷祐一氏に謝意を表します。

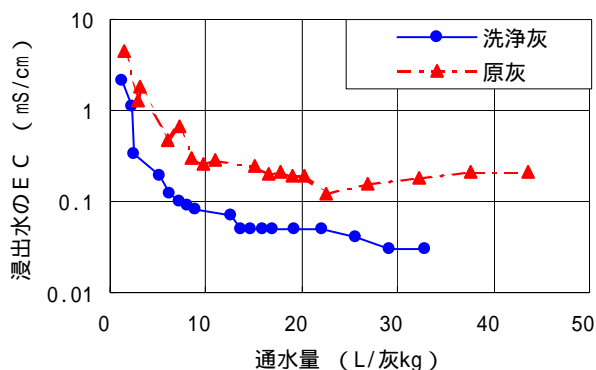


Fig. 12 通水量と浸出水ECの変化
Flow Volume and Electric Conductivity
of Leachate

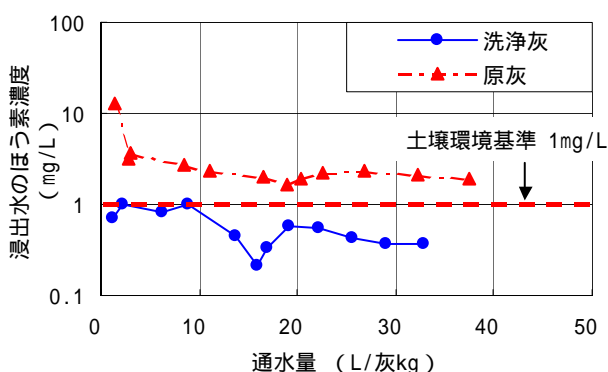


Fig. 13 通水量と浸出水ほう素濃度の変化
Boron Concentration of Leachate
against Flow Volume

参考文献

- 1) 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, 砒素およびホウ素の洗浄効果 -, 電力中央研究所報告書U01014, 27p., 2001
- 2) 甚野, 他: 石炭灰の酸洗浄によるほう素除去の基礎的実験, 大林組技術研究所報, pp.95~100, 2002
- 3) 甚野, 他: 石炭灰の酸洗浄によるほう素除去技術の開発 - 洗浄液循環利用と処理システムの検討 -, 大林組技術研究所報, pp.1~6, 2003