

石炭灰の酸洗浄によるほう素除去技術の開発（その3）

— 抽出・直接脱水方式の実証試験 —

井 出 一 貴 甚 野 智 子 久 保 博
佐 藤 祐 司 新 村 亮

(本社土木技術本部環境技術第一部)

Development of Boron Removal Technology by Acid Washing of Coal Ash (Part3)

— Development of Direct Dehydration Method —

Kazuki Ide Tomoko Jinnō Hiroshi Kubo
Yuji Sato Akira Shimmura

Abstract

Boron in coal ash may become a problem because boron was added to soil environmental standard in 2001. There is possibility of boron elution exceeding environmental standards for soil when the coal ash is used as ground material for reclamation. Authors confirmed that the boron of coal ash was removed by acid washing, and to making Elution lower than the soil environmental standard in a laboratory experiment. In addition, a small-scale model plant of 0.5t/day was made and its applicability was confirmed. The aim of this study was to improve and lower the cost of the wash system. As a result, it was confirmed that a low-cost system was achieved, a suitable washing condition for this system was selected, and elution of boron satisfied the soil environmental standards.

概 要

平成13年に土壤環境基準および排水基準にほう素が追加されたことから、石炭灰を有効利用する場合や石炭灰埋立処分場の排水処理で、ほう素の溶出が問題になることがある。筆者らは、これまでに石炭灰を酸洗浄することによって、ほう素を除去し、溶出量を土壤環境基準値以下に抑えられることを室内実験で確認してきた。さらに洗浄処理能力0.5t/日レベルの小規模な実証プラントを試作し、適用性を確認した。この報告では実証プラントシステムの改善および低コスト化を目的に、従来の凝集沈殿工程を省略した「抽出・直接脱水方式」を検討した。この結果、本システムに適した洗浄条件を選定し、洗浄灰のほう素溶出量が土壤環境基準値を満足できた。

1. はじめに

石炭灰は電気事業と一般産業から排出され、平成15年度に987万トン発生している¹⁾。例えば平成5年度の排出量は640万トンであり、毎年数十万トンずつ増加し、今後も増加が予想されている。平成15年度の石炭灰有効利用量は838万トン(85%)であり、残りの149万トン(15%)は産廃として埋立処分されている。有効利用量の76%がセメント分野、9.8%が土木分野、4.7%が建設分野に利用されている。

石炭は植物に由来する化石燃料で、中国、アメリカ、インド、オーストラリア、欧州など、世界に広く分布、生産されており、産地や生産時期などによって微量成分などの性状が異なる。一般に、石炭灰はほう素やふっ素、その他の有害成分を含有しており、種類によっては溶出量が土壤環境基準値を超える場合がある。

筆者らは、室内実験で石炭灰の希塩酸洗浄によるほう

素除去の基礎的な実験を行い、石炭灰に含まれるほう素の大部分を除去し、溶出量を土壤環境基準値以下に低減できることを報告してきた²⁾。さらに、本技術は環境省の「平成15年度次世代廃棄物処理技術基盤整備事業」に採択され、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実験を行い³⁾、高い評価を得た。

本報では、実証プラントの改善および低コスト化の実験を行った結果について述べる。

2. 抽出・直接脱水システム

今回検討した抽出・直接脱水システムフローをFig. 1に示す。

このシステムは石炭灰に抽出液を添加混合し、耐酸加工したすすぎ機能付フィルタープレスで直接脱水する。その後、このフィルタープレスに水道水を入れ、すすぎ脱水する。脱水液を中和し、脱水液に含まれるほう素を

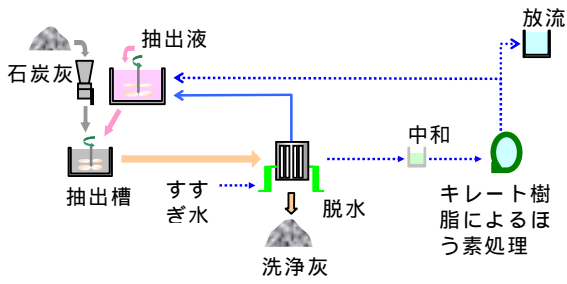


Fig. 1 石炭灰洗浄システム「抽出・直接脱水方式」フロー
Direct Dehydration Method

キレート樹脂に吸着させる。ほう素回収後の脱水液は一部を放流し、大部分は酸を添加し再び洗浄水として利用する。

3. 使用した石炭灰

石炭灰の性状をTable 1に示す。いずれの石炭灰(A灰, B灰, C灰)も、石炭火力発電所から排出された微粉炭燃焼灰で、乾灰である。粒度は5~75μmが83~93%で、粒子密度は2.1~2.3g/cm³であり、石炭灰の一般的な値であった。

主な化学組成は、SiO₂が60~75%, Al₂O₃が16~25%, Fe₂O₃が1~7%, CaOが1.6~2.5%であった。また、溶出液のpHはA, B灰で約12の高アルカリ性を示し、C灰は約9の弱アルカリ性であった。このことはC灰のCaO含有量がA灰, B灰に比べて低いことと関連している。

溶出量は、いずれの石炭灰も、ほう素, ひ素, セレン, ふっ素で土壤環境基準値を超過した。

含有量は、測定方法の違いから、環告19号の測定値は底質調査法よりも低い値になる。ここでは底質調査法で行ったが、土壤汚染対策法の含有量基準値(環告19号でほう素4000mg/kg, ひ素150mg/kg, セレン150mg/kg, ふっ素4000mg/kg)を下回っていた。

4. 試験条件と方法

4.1 試験条件

抽出・すすぎ条件の選定ではほう素溶出量および含有量が比較的高いB灰を使用して液種の選定を行った。そして、3種類の石炭灰を用いて、洗浄時の液固比, 酸濃度, すすぎ水量をパラメータにした実験を行い、洗浄灰の重金属等の含有量および溶出量を比較した。

4.2 試験方法

実験フローをFig. 2に示す。

(1) 抽出工程 石炭灰および抽出液を液固比0.5~5にし、攪拌機を用いて混合した。

(2) 直接脱水工程 混合液を耐酸加工を施したす

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
	75μm~2mm(%)	4.6	2.8
	5μm~75μm(%)	84.4	92.5
	5μm未満(%)	11.0	4.7
化学組成(%) (蛍光X線法)	SiO ₂	75.3	60.6
	Al ₂ O ₃	16.1	23.8
	Fe ₂ O ₃	2.81	7.13
	CaO	1.64	2.47
	TiO ₂	0.71	1.05
	Na ₂ O	0.46	0.55
	K ₂ O	1.28	2.70
	MgO	1.04	0.93
	SO ₃	0.19	0.28
	合計	99.5	99.5
	合計	99.4	99.4
溶出量* (環境省告示46号法)	pH	12	12.1
	電気伝導度 EC(mS/cm)	1.37	2.33
	ほう素(mg/L)	5.7	12.0
	ひ素(mg/L)	0.014	0.018
	セレン(mg/L)	0.093	0.074
含有量 (底質調査方法)	ふっ素(mg/L)	1.8	1.7
	ほう素(mg/kg)	190	380
	ひ素(mg/kg)	9.8	36
	セレン(mg/kg)	1.4	1.6
ふっ素(mg/kg)	50	79	
ふっ素(mg/kg)	92	92	92

* 土壤環境基準値：ほう素1mg/L、ひ素0.01mg/L、セレン0.01mg/L、ふっ素0.8mg/L

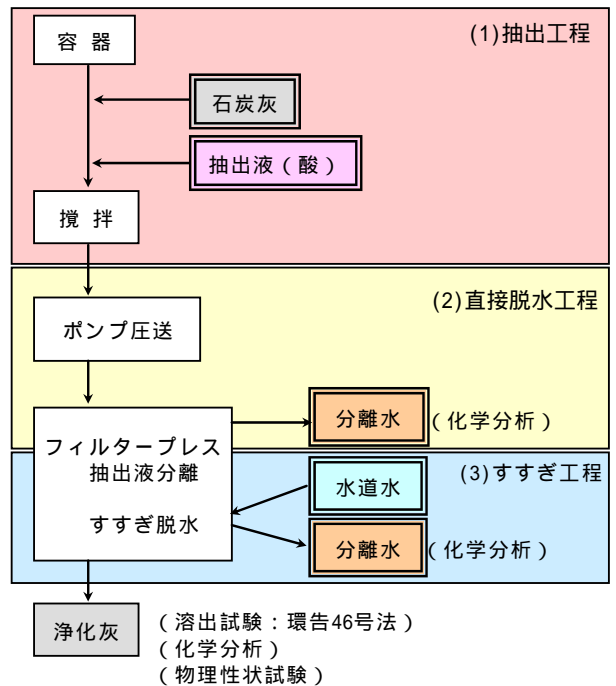


Fig. 2 「抽出・直接脱水方式」の実験フロー
Test Flow of Extraction and Direct Drying System

すぎ機能付きフィルタープレスで脱水した。脱水液のpH、電気伝導度EC、ほう素等を測定した。

(3) すすぎ工程 脱水した石炭灰に、石炭灰質量の3～5倍の水を通過させた。

(4) 浄化灰の性状 すすぎ脱水を終えた石炭灰を浄化灰とし、環告46号法による溶出試験を行い、ほう素濃度等を測定した。

5. 結果と考察

5.1 抽出・すすぎ条件の選定

(1)抽出液種 B灰で、抽出液種に塩酸および硫酸を用いた場合の、添加酸量とスラリーpHの関係をFig. 3に示す。また、添加酸量とほう素抽出率の関係をFig. 4に示す。添加酸量は水素イオンのモル量で示した。硫酸1モル中の水素イオン量は、塩酸1モル中の水素イオン量の

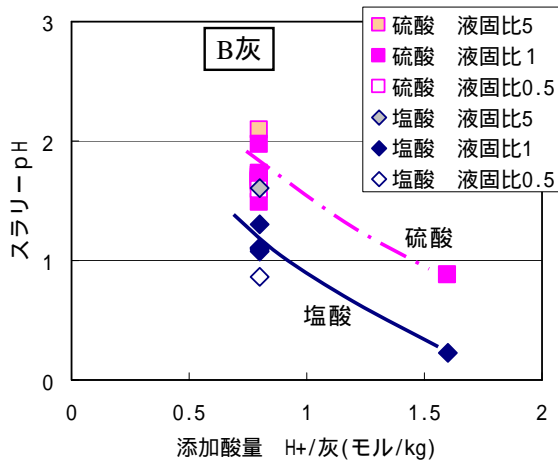


Fig. 3 塩酸と硫酸の添加量とスラリーpHの関係 (B灰)

The Relation between the Amount of Addition of Chloride and Sulfuric acid, and the pH (ash B)

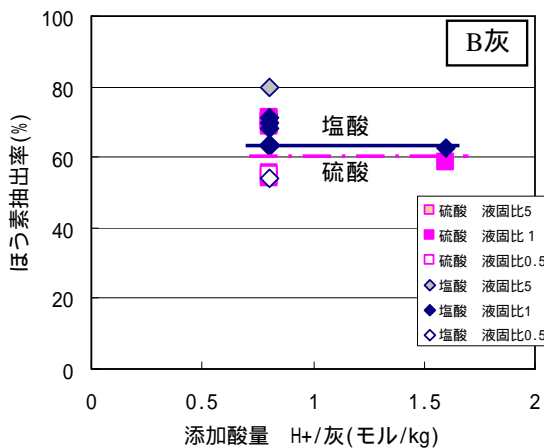


Fig. 4 塩酸および硫酸の添加量とほう素抽出率の関係 (B灰)

Relation between the Amount of Addition of Chloride and Sulfuric acid, and the Rate of Boron Extraction (ash B)

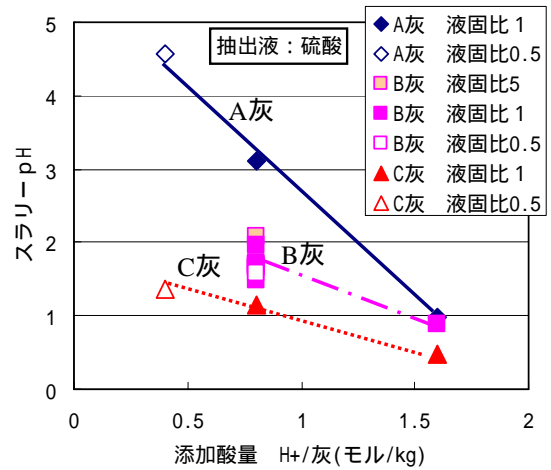


Fig. 5 添加酸量とスラリーpHの関係
The Relation the Amount of Addition of Acid, and pH

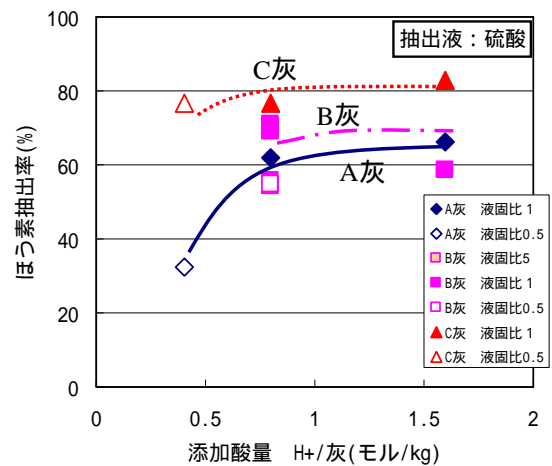


Fig. 6 添加酸量とほう素抽出率の関係
Relation between the Amount of Addition of Acid, and the rate of Boron Extraction

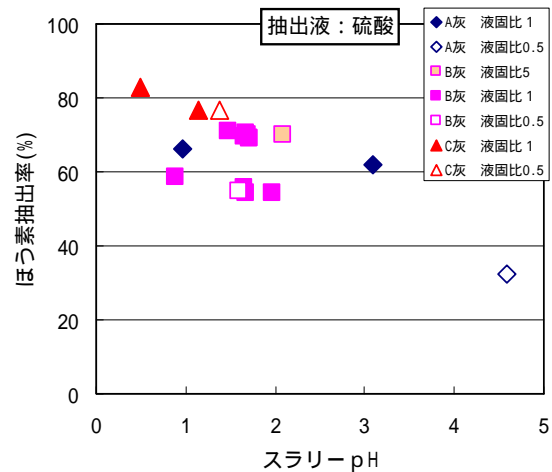


Fig. 7 スラリーpH とほう素抽出率の関係
Relation between the Amount of Addition of Acid, and the Rate of Boron Extraction

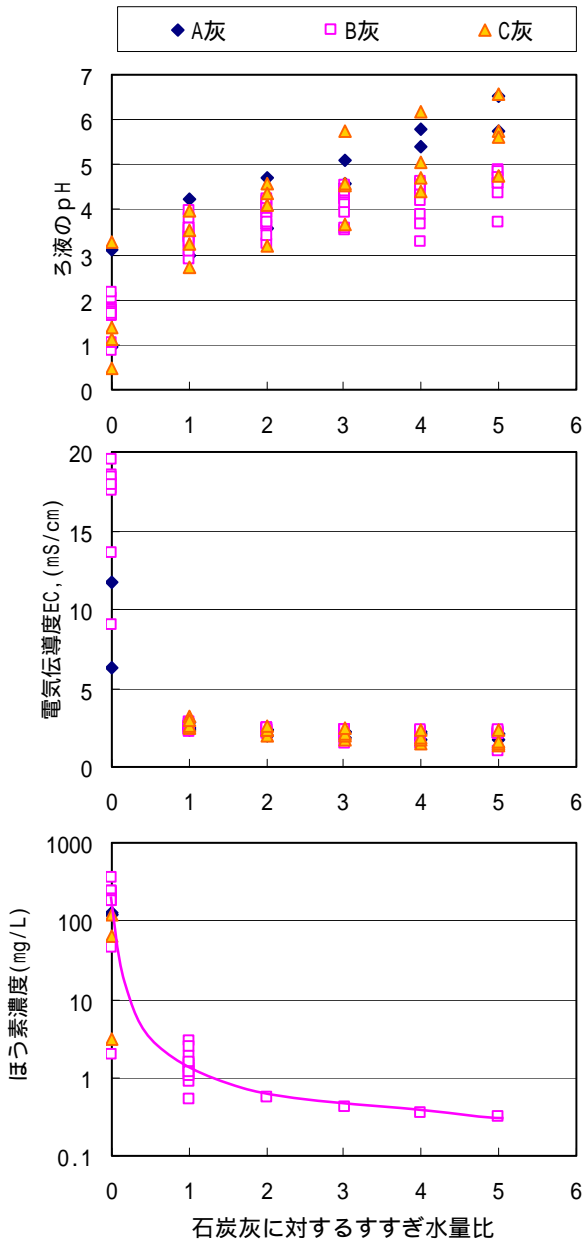


Fig. 8 すすぎ水量と電気伝導度、pH、ほう素濃度の関係

Relation Between Rinse Water and EC, pH, and Boron Concentration

2倍である。同じ水素イオン添加量にするためには、塩酸は硫酸の2倍のモル濃度が必要である。

塩酸および硫酸のいずれの場合も添加酸量が増加するとスラリーのpHが低下した。いずれの抽出液種でも、この添加酸量の範囲のほう素抽出率は50～80%であり、液種による明瞭な差が認められなかった。これらのことから、薬剤使用量低減の目的から、抽出液種は硫酸を選定した。

(2)酸量 3種類の石炭灰で、抽出液に硫酸を用いた場合の、添加酸量とスラリーpHの関係をFig. 5、添加酸量とほう素抽出率の関係をFig. 6、スラリーpHとほう素抽出率の関係をFig. 7に示す。

Table 2 洗浄前・後の物理的性状
Physical Properties before and after Washing

	洗浄前			洗浄後		
	A灰	B灰	C灰	A灰	B灰	C灰
密度(g/cm ³)	2.147	2.320	2.144	2.130	2.300	2.146
粒度	0.075～2mm(%)	4.6	2.8	8.5	1.5	0.6
	5～75μm(%)	84.4	92.5	83.2	76.4	69.2
	<5μm(%)	11.0	4.7	8.3	22.1	30.2

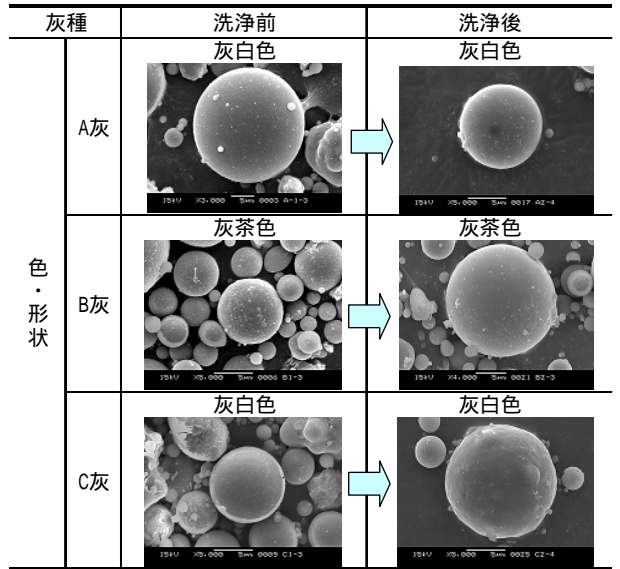


Photo 1 洗浄前・後の色および形状の比較
SEM Pictures of Coal Ash before and after Washing

スラリーpHは、灰種により差があるが、いずれの石炭灰でも添加酸量の増加に伴い低下した。ほう素抽出率は、いずれの石炭灰でも、添加酸量0.8モル/kg以上でほぼ一定の値であり、スラリーpHが2以下の場合、ほう素抽出率は50～80%であった。これらのことから添加酸量は水素イオン量として0.8モル/kgを選定した。

(3)液固比 Fig. 6およびFig. 7から、液固比の違いによるほう素抽出量には明瞭な差が認められなかった。このため、液固比は脱水処理量が少なくなる1を選定した。

(4)すすぎ水量 石炭灰のほう素等を抽出後、脱水するが、脱水後の石炭灰の間隙には抽出液が残っている。この抽出液成分を洗い流すためにすすぎが必要である。

石炭灰に対するすすぎ水量とすすぎ脱水液のpH、電気伝導度、ほう素濃度の関係をFig. 8に示す。脱水液の電気伝導度およびほう素濃度はすすぎ水量の増大に伴って低下し、すすぎ水量1倍でもほう素の排水基準値(10mg/L)を満足していた。

脱水液のpHはすすぎ水量の増大に伴って中性付近に回復し、すすぎ水量3倍以上では、pH4～6の範囲にあった。これらのことから、すすぎ水量は3倍以上とした。

5.2 洗浄前・後の石炭灰の物理的性状と主要成分の物質収支

(1)物理的性状 洗浄前・後の石炭灰の物理的性状を

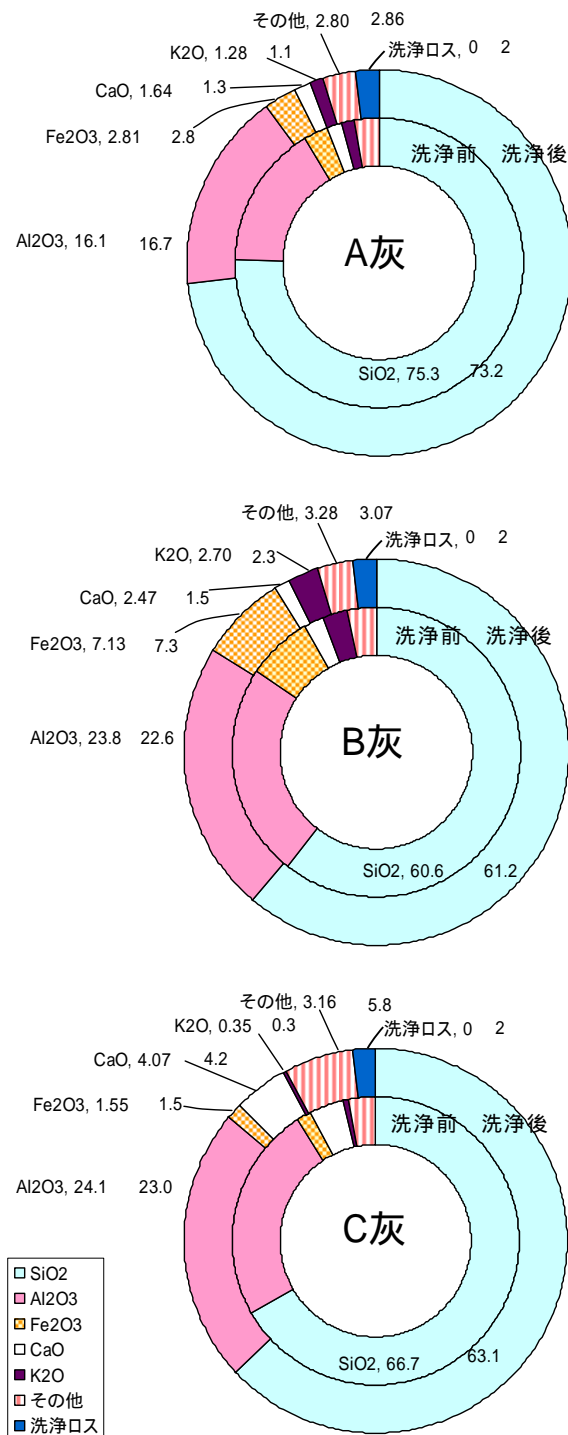


Fig. 9 洗浄前・後の化学組成の比較
Comparison of the Chemical Composition between before and after Washing

Table 2に示す。粒子密度は洗浄前・後で差がなかった。粒度はA灰およびB灰で、洗浄により5μm以下が増大した。

(2) 粒子形状 洗浄前・後の石炭灰の粒子形状のSEM写真をPhoto 1に示す。いずれも石炭灰粒子は球形で、洗

浄前・後に差がなかった。また、色についても3種類の石炭灰で、洗浄前・後での変化は見られなかった。

(3) 主要成分の物質収支 3種類の石炭灰の洗浄前・後の化学組成を蛍光X線分析で測定した結果をFig. 9に示す。いずれの石炭灰も主要な化学組成に明瞭な差が認められなかった。なお、酸洗浄による洗浄による重量損失(洗浄ロス)は3種類の石炭灰で大きな違いはなくそれぞれ2%あった。

5.3 洗浄によるほう素等の重金属含有量の除去

3種類の石炭灰について、洗浄前の全含有量に対する抽出量およびすすぎ抽出量、残渣中の含有量をFig. 10に示す。

(1) ほう素 いずれの石炭灰も、酸抽出およびすすぎ工程で、ほう素全含有量の70~90%が抽出できた。

(2) ふっ素 いずれの石炭灰も、酸抽出およびすすぎ工程で、ふっ素全含有量の80~90%が抽出できた。

(3) セレン A灰およびC灰は酸抽出およびすすぎ工程で約20%が抽出され、B灰は約4%が抽出された。

(4) ひ素 A灰は酸抽出で15%が抽出されたがすすぎ液中には含まれていなかった。B灰およびC灰では酸抽出およびすすぎ抽出をあわせて1~4%のひ素が抽出されただけであった。

5.4 洗浄前・後の重金属等の溶出率

3種類の石炭灰の洗浄前・後の溶出試験による溶出量の全含有量に対する割合をFig. 11に示す。洗浄前後のそれぞれの重金属の溶出率は下記の計算で求めた。

$$\text{洗浄前の溶出率} = (\text{溶出量} / \text{含有量}) \times 100$$

$$\text{洗浄後の溶出率} = (\text{溶出量} / \text{残存量}) \times 100$$

(1) ほう素 いずれの石炭灰も、ほう素は洗浄前に全含有量の約30%が溶出していたが、洗浄後は石炭灰中に残存しているほう素の5~10%が溶出した。洗浄によって溶出しやすい部分が除去されたと考えられる。なお、添数字に示すように、洗浄後のほう素溶出量は、いずれの石炭灰でも土壌環境基準値(1mg/L)を満足していた。

(2) ふっ素 A灰およびB灰ではふっ素の洗浄前・後の溶出率は変わらず20~30%であった。C灰は洗浄前の溶出率が85%で、洗浄後の溶出率が25%であった。ふっ素溶出量はふっ素含有量を低減することで溶出量を低減できる。洗浄後のふっ素溶出量は、いずれの石炭灰も土壌環境基準値(0.8mg/L)を満足した。

(3) セレン いずれの石炭灰も洗浄前よりも洗浄後の溶出率が低い。このことは、洗浄後に水に溶出しにくい形態のセレンが残っていると考えられる。B灰およびC灰の洗浄後のセレン溶出量は土壌環境基準値(0.01mg/L)を満足できた。

(4) ひ素 いずれの石炭灰も、洗浄前から水に溶出しにくい形態で存在していると考えられる。C灰では洗浄後、土壌環境基準値(0.01mg/L)を満足できた。

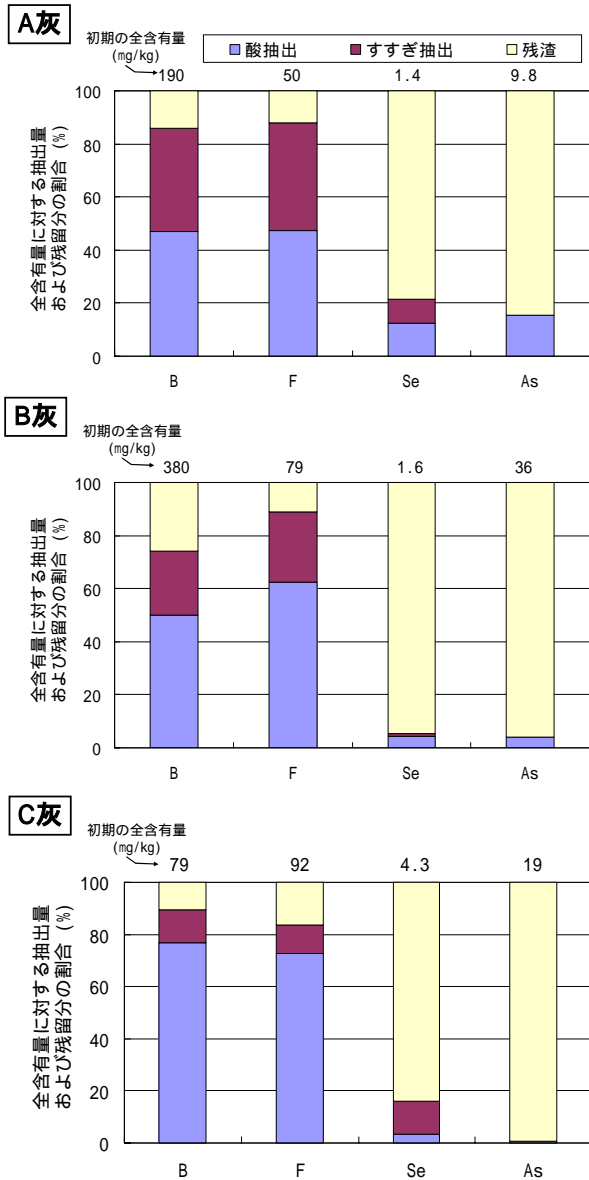


Fig. 10 重金属等の含有量組成比

Removal Ratios of Heavy Metals on the Processes of Wash and Rinse

6. まとめ

石炭灰酸洗浄システムの簡略化および低コスト化を検討し、抽出・直接脱水システムを検討した。結果を以下にまとめる。

- 1) 抽出・直接脱水システムに最適な洗浄条件（洗浄液種、液固比、酸濃度）を明らかにした。
- 2) 石炭灰中のほう素、ふっ素は抽出・直接脱水システムによる洗浄で含有量が大幅に低減され、溶出量が土壤環境基準値を満足できた。
- 3) セレン、ひ素は溶出しにくい形態で含有されており、灰種によっては、洗浄後も溶出量が土壤環境基準値を上回ることがあった。

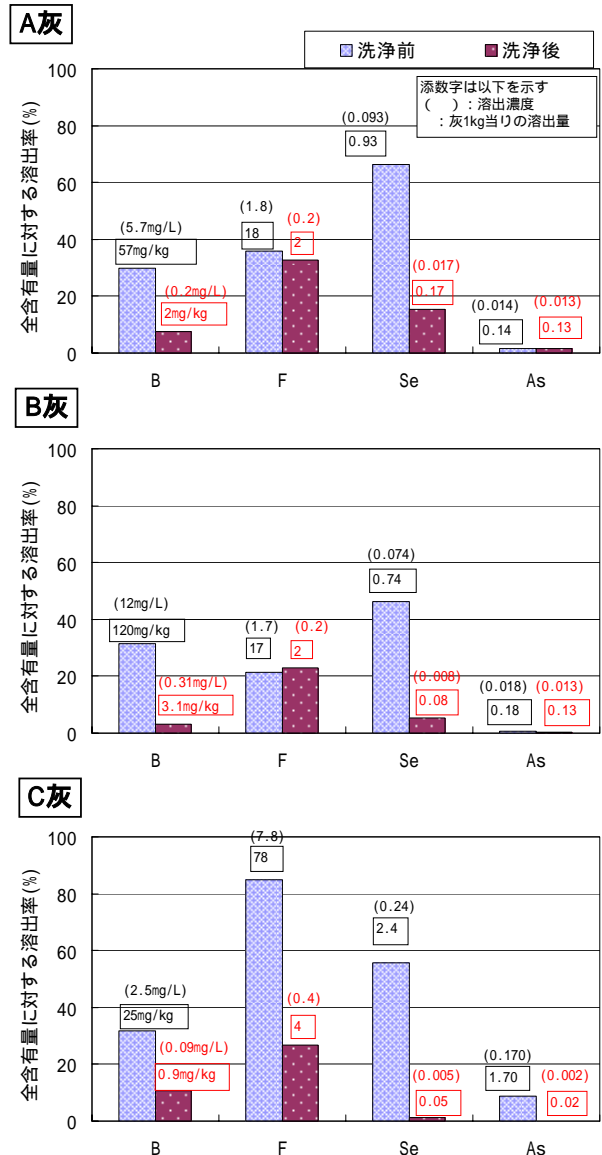


Fig. 11 重金属等の含有量に対する溶出率

Elution Ratio of Contents to Heavy Metals

謝辞

共同研究者の相馬環境サービス(株)熊谷祐一氏には実証試験の計画、運転管理などにおいて多大な協力を賜った。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) (財)石炭利用総合センター：石炭灰全国実態調査報告書(平成15年度実績), pp.2～12, 2005
- 2) 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 No.67, pp.1～6, 2003
- 3) 井出, 他：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 -, 大林組技術研究所報 No.68, 2004