

回転洗浄における洗浄液の pH の変化からみた 石炭灰からの六価クロム・ホウ素の洗浄効果の検討

茨城大学 学生会員 ○伊藤徹, 正会員 小峯秀雄

フェロー会員 安原一哉, 正会員 村上哲

清水建設(株) 正会員 堀内澄夫

1. はじめに

石炭火力発電設備の増加とともに発生する石炭灰は年々増加傾向にある。今後、石炭灰の適正処理は地球環境問題に関わる大きな課題である。排出される石炭灰中には、微量ではあるが人の健康に影響を及ぼす有害物質を含有しており、中には環境基準値を超えるものもある。これらが石炭灰有効利用の促進を妨げ、処分する際の管理項目を多くしているのが現状である。そこで、利用可能となる石炭灰量の増加や処分における管理軽減を図るために、石炭灰を洗浄する等の環境負荷低減技術の開発が期待されている。本研究では、実験室レベルで、蒸留水を用いて、振とう機による石炭灰の洗浄を行い、洗浄による洗浄液の pH の変化からみた石炭灰からの六価クロム、ホウ素の洗浄効果について検討する。

2. 実験概要¹⁾

本実験では、500mL のビーカー内に、石炭灰試料と蒸留水を 1:1（質量比）の割合で投入し、蒸留水を用いて 5 分間、振とう機（TAITEC 社製、ダブルシェーカーNR-3）による洗浄を行った（図 1 参照）。洗浄後 10 分程度ビーカーを静置させ、残留した石炭灰は吸引ろ過装置を用いて脱水させた。その後、石炭灰は 110℃で 4 時間以上炉乾燥させた。本研究では回転洗浄における洗浄液の pH の変化による石炭灰からの六価クロム、ホウ素の洗浄効果の関係を検討するために、洗浄後の洗浄液に対しては、ガラス電極式水素イオン濃度指示計（東亜 DKK（株）、pH METER HM-25G）を用いて pH 測定を行った。溶出濃度測定は、環境庁告示 46 号試験に準拠し行い、多項目迅速水質分析計 DR2010（HACH 社製）を用いて、検液中の六価クロム濃度はジフェニルカルバジド吸光光度法により、ホウ素濃度についてはカルミン法に基づき測定した。洗浄条件を表 1 に示す。洗浄温度が 70℃の場合には、温度制御が可能であるラバーヒーターを用いて洗浄温度を一定にした。

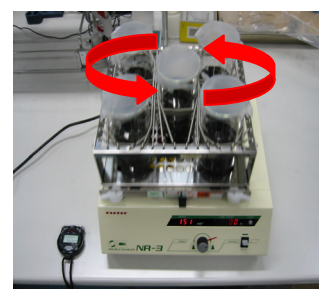


図 1 回転洗浄の様子

表 1 実験条件

洗浄温度	20℃・70℃
固液比	1:1
洗浄時間	5分間
洗浄液	蒸留水
洗浄回数	5回
振とう速度	150回転/分
振幅	10mm

表 2 使用した石炭灰の各種溶出濃度

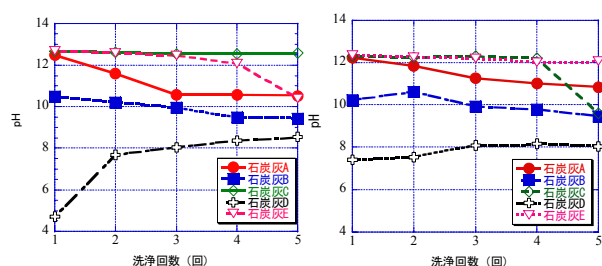
石炭灰の種類	環境庁告示46号溶出試験結果(mg/L)	
	六価クロム	ホウ素
A	0.235	5.5~7
B	0.092~0.102	7.2~12.8
C	0.388~0.428	16~29.5
D	0.01	0.6~1.9
E	0.112	5.0

3. 使用した試料

本研究では、5 種類の石炭灰を用いた。使用した試料の溶出特性を表 2 に示す。環境省から告示されている「土壌の汚染に係わる環境基準値」（以下、土壤環境基準値と記述する）において、六価クロムは 0.05mg/L 以下、ホウ素は 1 mg/L 以下と定められている。環境庁告示 46 号溶出試験の結果、使用した 5 種類の試料中 4 種類が六価クロム・ホウ素ともに土壤環境基準値を超えて溶出した。

4. 実験結果と考察

（1）洗浄液の pH の変化 石炭灰はアルカリ（pH≧9）の性質を持つ。図 2 の洗浄後における洗浄液の pH の変化より、石炭灰 D 以外は洗浄温度にかかわらず洗浄液の水質は石炭灰の影響を受け、1 回目の洗浄で pH が 10 以上の強アルカリ性を示した。一方、石



(a) 洗浄温度 20℃の場合 (b) 洗浄温度 70℃の場合

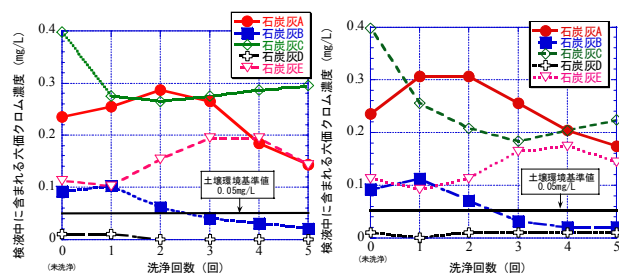
図 2 洗浄後の洗浄液の pH の変化

キーワード 石炭灰, 洗浄, pH, 有害物質, 環境負荷低減技術

連絡先：〒316-8511 茨城県日立市中成沢 4-12-1, TEL：0294-38-5177, FAX：0294-38-5268

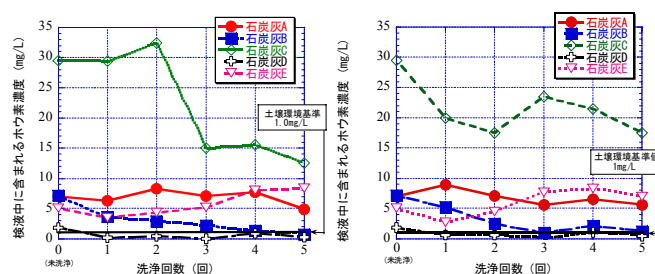
炭灰 D の場合は、洗浄温度 20℃、1 回目の洗浄において pH が酸性 ($\text{pH} \leq 6$) を示した。アルカリ性を示した石炭灰 A, B, 酸性を示した石炭灰 D は洗浄回数の増加に伴い、洗浄液は中性域 ($\text{pH} = 6 \sim 8$) に変化していく傾向が確認できる。

(2) 溶出濃度の変化 回転洗浄を繰り返し行うことにより六価クロムの洗浄効果を得られた試料は石炭灰 A, B, C, D である。石炭灰 A は、洗浄温度にかかわらず、洗浄回数 1～3 回の時点で溶出濃度は未洗浄時の溶出濃度を超過して溶出する傾向を示した。しかし 4 回目以降の洗浄では未洗浄時の溶出濃度を下回る結果が得られた。石炭灰 B は、洗浄温度にかかわらず、洗浄回数の増加に伴い溶出濃度は低減し、3 回目の洗浄で土壤環境基準値である 0.05mg/L 以下を満足した。石炭灰 C の場合、洗浄温度 20℃ の条件下では 1～2 回目の洗浄で、溶出濃度は低下を示すが、3 回目の洗浄以降では増加する傾向を示した。また、洗浄温度 70℃ の条件下では、3 回目の洗浄まで溶出濃度は低下を示すが、4 回目以降溶出濃度は増加を示した。しかし全試料の中で未洗浄時の溶出濃度が最も高い 0.398mg/L を示した石炭灰 C は、洗浄温度 70℃ の条件下では 0.184mg/L にまで溶出濃度を低下させることができた。石炭灰 D は、未洗浄時の溶出濃度は基準値以下であり、洗浄回数の増加に伴う溶出量の増加は認められない。一方、石炭灰 E は洗浄効果が認められず、5 回の洗浄では未洗浄時の溶出濃度を下回る結果を得ることができなかった。



(a) 洗浄温度 20℃ の場合 (b) 洗浄温度 70℃ の場合

図3 六価クロム溶出濃度と洗浄回数の関係



(a) 洗浄温度 20℃ の場合 (b) 洗浄温度 70℃ の場合

図4 ホウ素溶出濃度と洗浄回数の関係

ホウ素の洗浄効果が認められた試料は、六価クロムの場合と同様、石炭灰 A, B, C, D である。石炭灰 A の場合、洗浄温度にかかわらず洗浄回数の増加に伴い、溶出濃度は増加・減少を繰り返すが、5 回目の洗浄においては未洗浄時の溶出濃度を下回る結果を得た。石炭灰 B の場合、洗浄回数の増加に伴い溶出濃度を低減させることができた。洗浄温度 20℃ では 5 回目の洗浄、また、洗浄温度 70℃ では 3 回目の洗浄で基準値である 1mg/L 以下を満足した。石炭灰 C の場合、未洗浄時に基準値の約 30 倍の溶出量が確認された。洗浄回数の増加に伴い溶出濃度は増加・減少を繰り返すが、洗浄温度 20℃、5 回目の洗浄では、12.5mg/L にまで低下させることができた。石炭灰 D の場合、未洗浄時のホウ素溶出濃度が 1.9mg/L である。これは 5 種類の石炭灰の中で最もホウ素溶出濃度が低かった試料である。洗浄温度にかかわらず 1 回目の洗浄でホウ素の土壤環境基準値である 1mg/L 以下を満足した。一方、洗浄効果が認められなかった石炭灰 E の溶出濃度は、洗浄回数の増加に伴い、増加・減少を繰り返した。洗浄温度に関わらず 5 回目の洗浄では、未洗浄時の溶出濃度を超過する溶出を示した。

(3) 洗浄液の pH と洗浄効果の関係 (1) (2) の結果より、洗浄回数の増加に伴い、洗浄液の水質がアルカリ (酸性) から中性へと変化した石炭灰 A, B, D の六価クロム・ホウ素溶出濃度は、洗浄回数の増加に伴い減少していく傾向にある。また六価クロム、ホウ素ともに洗浄効果が確認できなかった石炭灰 E は、洗浄温度 70℃ の条件下で pH が常にアルカリ性を示した。したがって、六価クロム、ホウ素の洗浄効果には、洗浄液の pH が寄与していると考えられる。

5. まとめ

本研究では、5 種類の石炭灰を振とう機によって回転洗浄を試みた。そして、洗浄による洗浄液の pH の変化と石炭灰からの六価クロム、ホウ素の洗浄効果の関係について検討し、以下の結果を得た。

(1) 蒸留水を用いた回転洗浄 (固液比 1:1) において洗浄回数の増加に伴い、石炭灰からの六価クロム、ホウ素の溶出濃度を低減させることができた。(2) 洗浄回数の増加に伴い、洗浄液の水質がアルカリ性 (酸性) から中性へと変化した石炭灰 A, B, D の六価クロム・ホウ素溶出濃度は、洗浄回数の増加に伴い減少していく傾向にある。したがって、六価クロムの洗浄効果には、洗浄液の pH が寄与していると考えられる。

参考文献 1) 片岡哲之・田中幸久・小峯秀雄：洗浄による石炭灰およびごみ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— 調査報告：U01014, 電力中央研究所研究報告, 2001