石炭灰洗浄における共沈現象の抑制効果実験

茨城大学 学生会員 ○南野慧子，正会員 小峯秀雄
フェロー会員 安原一哉，正会員 村上哲
岡三リビック㈱　正会員　小浪岳治　　正会員　工藤章光

１．はじめに

石炭火力発電所から排出される石炭灰中には，微量ではあるが六価クロムやホウ素など人の健康に影響を及ぼす物質が含まれており，これらが石炭灰の有効利用の促進を妨げ，処分方法も制限している．そこで，石炭灰を洗浄するなど，環境負荷低減技術の開発が求められている．洗浄液が大気に触れている状態での石炭灰の洗浄過程において空気中の二酸化炭素と石炭灰から溶出するカルシウムイオンから不溶性の炭酸カルシウムが生成し，その中に石炭灰からの有害物質を取り込む共沈という現象が確認されている[2)]．この沈殿は，アルカリ条件では安定であるが pH が低下すると有害物質が溶解する性質があるため，本研究では共沈現象を抑制した超音波および回転洗浄実験を実施した．

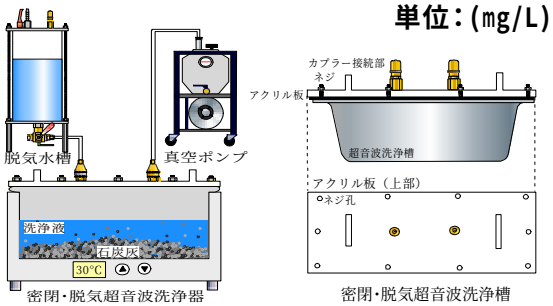
２．使用した試料

茨城大学では，溶出特性の異なる 5 種類の石炭灰を実験用試料として選定し，A～E としている．本実験では，その内，B, C および E の 3 種類を用いた．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)を用いて測定した．表 1 に使用した石炭灰の溶出特性を示す. 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」において, 六価クロムは 0.05mg/L 以下，ホウ素は 1.0mg/L 以下と定められている．

表-1　使用した試料の溶出濃度

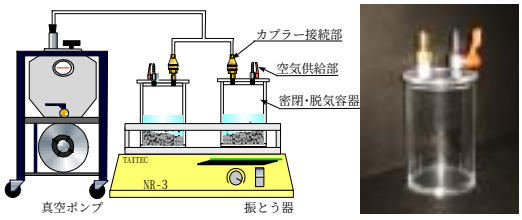
試料	六価クロム	ホウ素
B	0.092~0.102	4.1~5.6
C	0.388~0.449	21.6~28.8
E	0.112~0.122	4.3~6.4

単位：(mg/L)



(a)洗浄状況　　(b)洗浄容器

図-1　密閉･脱気環境下での超音波洗浄概要



(a)洗浄状況　　(b)洗浄容器

図-2　密閉･脱気環境下での回転洗浄概要

３．洗浄装置の概要

本研究では，共沈に起因する炭酸イオンの生成を抑制するために, 密閉･脱気環境下での超音波および回転洗浄実験を試みた．洗浄環境を密閉状況にするために専用容器を作製した(**図**-1,2 参照). 洗浄環境を脱気状態にするために洗浄中は真空ポンプを用いて洗浄容器内を脱気した．加えて，洗浄溶液に脱気した蒸留水を使用した．**表**-2 に実験条件を示す. 洗浄後の石炭灰を 110℃で 4 時間以上炉乾燥させた.

3.1 超音波洗浄実験[3)]：図-1(a)に示す超音波洗浄槽内に，石炭灰試料と脱気水を固液比 1:1(質量比)の割合で投入し，5 分間, 超音波を照射させた. 洗浄後の試料と洗浄液の分離は，密閉･脱気状態を開放した後，さらに 1 分間超音波を照射させながらキッチンペーパーを用いて洗浄液だけを取り除いた.

3.2 回転洗浄実験[4)]：**図**-2(a)示す洗浄容器内に，石炭灰試料と脱気した蒸留水を 1:1(質量比)の割合で投入し，30 分間容器内の脱気を行った後，振とう機(TAITEC 社製，ダブルシェーカーNR-3)による回転洗浄を 5 分間行った．洗浄後 10 分程度

表-2　密閉･脱気環境下での実験条件

洗浄方法	超音波洗浄	回転洗浄
洗浄温度	30℃	20℃
固液比	1:1	
洗浄液	脱気水(蒸留水)	
洗浄時間	5 分間	
洗浄回数	5 回	
その他	周波数 38kHz	速度 150 回転/分 振幅 10mm

キーワード：石炭灰，洗浄，共沈，炭酸カルシウム，超音波，回転
連絡先：〒316-8511 茨城県日立市中成沢4-12-1，TEL：0294-38-517763，FAX：0294-38-5268

ビーカーを静置させ，残留した試料は吸引ろ過装置を用いて脱水させた．

4．共沈現象を抑制しない場合の洗浄実験結果

共沈現象を抑制せずに行った洗浄実験において，図-3~5 の密閉・脱気なしの条件での溶出濃度変化に示されるように，洗浄回数に関わらず溶出濃度が増減する結果となった．石炭灰の洗浄過程において空気中の二酸化炭素と溶出水が接触することで炭酸イオンを生成し，石炭灰から溶出するカルシウムイオンと反応して不溶性の炭酸カルシウムを生成し，その中に石炭灰からの有害物質を取り込む共沈現象が考えられる．石炭灰の繰り返し洗浄において，1 回目の洗浄で溶出した有害物質イオンの一部は，同時に生成した炭酸カルシウム沈殿に取り込まれる．2 回目以降の洗浄で，新たな水を添加することで溶出水の pH が低下し，徐々に炭酸カルシウム沈殿は溶解し，溶出水中に有害物質イオンが溶け出すため溶出濃度の増減が起こると考えられる．本研究において共沈現象を抑制した洗浄実験を行うことで，このような現象の抑制が期待される．

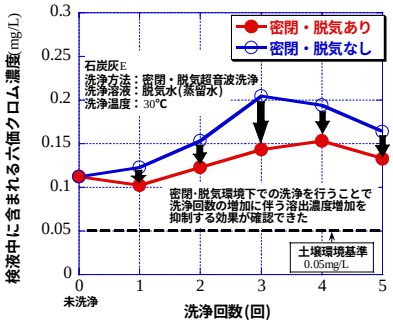


図-3　石炭灰 E(超音波洗浄)の六価クロム溶出濃度変化

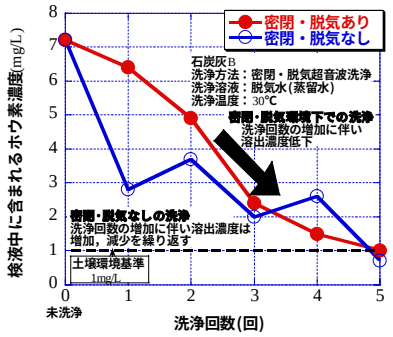


図-4　石炭灰 B(超音波洗浄)のホウ素溶出濃度変化

5．共沈現象を抑制した洗浄実験結果と考察

六価クロムに関して，密閉･脱気環境下での超音波洗浄において洗浄回数の増加に伴う溶出濃度の増加を抑制する効果を得たのは，石炭灰 C，E である．特に密閉･脱気なしの洗浄で，大幅な溶出濃度増加が確認された石炭灰 E は，密閉･脱気環境下の洗浄で，その増加を抑制する効果が確認できた(**図-3** 参照)．　また，ホウ素に関して，密閉･脱気環境下での超音波洗浄において，洗浄回数の増加に伴う溶出濃度の増加を抑制する効果を得たのは，石炭灰 B, E である．石炭灰 B は，洗浄回数の増加に伴い溶出濃度が低減する傾向を示した．密閉･脱気なしの場合と比較すると洗浄回数の増加に伴う濃度の増減抑制することが出来た (**図-4** 参照)．一方，密閉･脱気環境下での回転洗浄において，洗浄回数の増加に伴う溶出濃度の増加を抑制する効果を得たのは，石炭灰 C である．密閉･脱気なしの場合と比較すると，繰り返し洗浄によるホウ素の洗浄効果は低い結果となったが，濃度の増減は抑制できた(**図-5** 参照)．以上の結果から，密閉･脱気環境下での超音波洗浄および回転洗浄を行うことにより，洗浄回数の増加に伴う六価クロム，ホウ素溶出濃度の増加の抑制が可能であることを確認した．

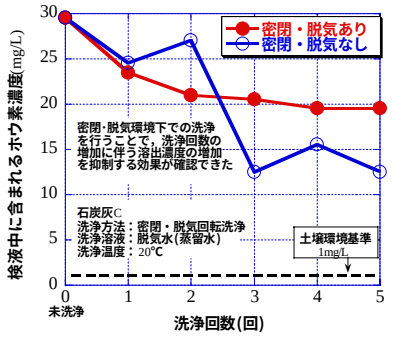


図-5　石炭灰 C(回転洗浄)のホウ素溶出濃度変化

6．結論

本研究では共沈現象を抑制した洗浄装置を用いて洗浄実験を行い，以下の結果を得た．①共沈現象を抑制した洗浄方法を構築した．②共沈現象を抑制した超音波洗浄によって石炭灰 C，E の六価クロム溶出濃度および石炭灰 B のホウ素溶出濃度増加を抑制することに成功した．③共沈現象を抑制した回転洗浄によって石炭灰 C のホウ素溶出濃度抑制に成功した．④密閉･脱気環境下での超音波洗浄・回転洗浄を行うことにより，洗浄回数の増加に伴う六価クロム，ホウ素溶出濃度の増加の抑制が可能であることを確認した．

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化効果－調査報告：U 01014,財団法人電力中央研究所報告,2001. 2) Iwashita, A. Sakaguchi, Y. Nakajima, T. Takanashi, H. Ohki, A. Kambara, S.2005. Leaching characteristics of boron and selenium for various coal fly ashes, Fuel 84, pp.479-485. 3) 伊藤徹・小峯秀雄・安原一哉・村上哲・小浪岳治・工藤章光：超音波による石炭灰の六価クロム・ホウ素の洗浄技術に関する基礎的研究，第 39 回地盤工学研究発表会，pp.2221-2222，2004. 4) 伊藤徹・小峯秀雄・安原一哉・村上哲・堀内澄夫：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：第 39 回地盤工学研究発表会 平成 16 年度発表講演集，pp619-620.