

Portlandite および Ettringite のホウ素吸着挙動に関する研究

九州大学大学院

学生会員 ○ 叶 琢磨

九州大学大学院工学研究院

正会員 齊藤 栄一 島岡 隆行

(株)エコアッシュ

井手元 真吾

1. はじめに

電気事業に伴い発生する石炭灰は年間約 40 万トンが埋立処分されている¹⁾。埋立処分された石炭灰の有効利用を図るため、海面埋立を模擬した室内エージング試験を実施し、石炭灰中に含有される微量有害物質の溶出抑制に関して検討を行った。エージング時に添加材として酸化カルシウム(CaO)のみ、もしくは酸化カルシウムおよび硫酸カルシウム($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を混合して添加した試験条件において、微量有害物質(ホウ素)の溶出が抑制された²⁾。その結果を図 1 に示す。酸化カルシウムおよび硫酸カルシウムを混合して添加した条件では Ettringite($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)が新たに生成しており、Ettringite がホウ素の不溶化に関与している可能性を指摘した。しかし、酸化カルシウムのみを添加した試験条件では特異的な鉱物変化が見られなかったにもかかわらず、ホウ素の溶出が低減された。そこで、酸化カルシウムから水和生成された水酸化カルシウムへのホウ素吸着がホウ素不溶化に関与している可能性が示唆されたことから、本研究では水酸化カルシウムへのホウ素の吸着効果がホウ素不溶化に及ぼす影響について検討した。また、Ettringite についてもホウ素の吸着挙動について併せて検討した。

2. 試験の概要

実験試料および実験方法

純水にホウ酸(H_3BO_3)を所定の分量加えることで、ホウ素濃度 20ppm の溶液を用意した。エージング試験で酸化カルシウムを添加した試験条件では溶液の pH が概ね 12 程度であったことから、所定量の NaOH により pH=12 に設定した。ホウ素溶液に酸化カルシウムまたは Ettringite を 2g 加え(固液比 1:10)、振とう機(200 回転/分)を用いて 0.25h, 2h, 6h, 12h および 24h 振とうさせ、ホウ素を各試料に吸着させた。振とう終了後、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、検液およびろ過残渣を試料とした。ろ過残渣は凍結乾燥させた後、X 線回折分析装置(XRD)によって鉱物種の同定を行った。検液については ICP-AES を用いてホウ素(B)の濃度分析を行った。

3. 結果および考察

3-1 水酸化カルシウムおよび Ettringite のホウ素吸着の確認

ろ過残渣の XRD 回折パターンを図 2 に示す。予想通り吸着実験の間に大部分の Lime(CaO)が Portlandite($\text{Ca}(\text{OH})_2$)へ鉱物変化していた。よって酸化カルシウムを用いたホウ素の吸着実験では、Lime ではなく水和生成された Portlandite への吸着と考えてよい。次に、ホウ素吸着実験におけるろ液のホウ素濃度の経時変化を図 3 に示す。酸化カルシウムの場合では、振とう時間が 0.25h で概ね吸着平衡状態に達しており、その平衡濃度は約 14mg-B/L であった。図 2 において、吸着ホウ素が未反応 Lime や Portlandite と反応することで新たなホウ素含有鉱物が生成される可能性も考えられたが、新たな鉱物生成は確認されなかった。つまり、水和反応により生成した Portlandite はホウ素を吸着する性質を有するが、吸着ホウ素の鉱物学的取り込みまでには至らないことが示唆された。このとき Portlandite の見かけ上のホウ素吸着量は、酸化カルシウム重量ベースで約 60 $\mu\text{g-B/g-CaO}$ である。次に Ettringite の場合では、振とう時間が 6h で概ね吸着平衡に達しており、その平衡濃度は約 4mg-B/L であった。同様に Ettringite の見かけ上のホウ素吸着量は、Ettringite 重量ベースで約 160 $\mu\text{g-B/g-Ettringite}$ である。これより Ettringite の見かけ上のホウ素吸着量は、Portlandite の見かけ上のホウ素吸着量の約 3 倍であることが示された。

3-2 水酸化カルシウムによるホウ素吸着の影響の確認

次に、酸化カルシウムより水和生成した Portlandite への吸着効果

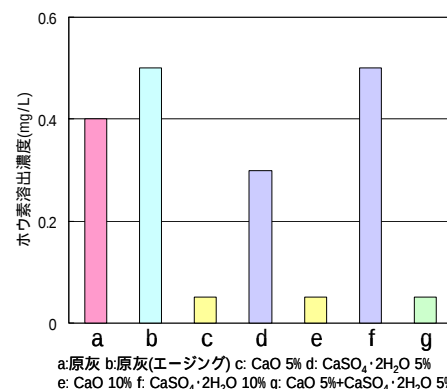


図 1 エージング試験によるホウ素の溶出濃度

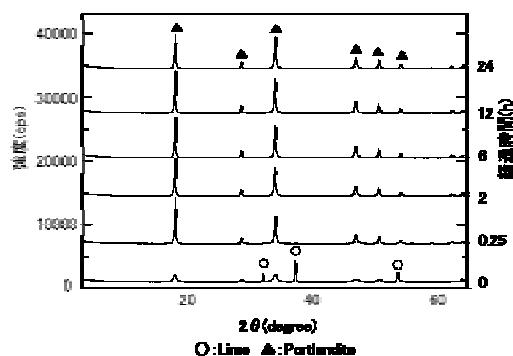
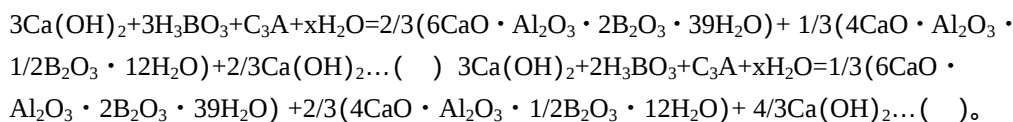


図 2 酸化カルシウムを用いた吸着実験による XRD 結果

を定量的に検討するため、初期ホウ素濃度を 20, 50, 100, 250 および 500mg-B/L に設定して同様に吸着実験 2 を行った。図 2 より吸着平衡には 24h あれば十分なことから、吸着時間は 24h とした。その結果を図 4 に示す。水和生成した Portlandite へのホウ素の吸着挙動は Langmuir 型の吸着等温式で良く再現できた。Langmuir 式による理論値を表 1 に示す。表 1 より、ホウ素平衡濃度が 0.1mg/L となる場合での見かけ上のホウ素吸着量は、酸化カルシウム重量ベースで 0.28 μ g-B/g-CaO となる。石炭灰に酸化カルシウムを添加してエージングした場合、原灰に比べてホウ素の溶出濃度は約 0.1mg/L まで減少した(図 1 参照)。このとき、ホウ素不溶化量は酸化カルシウム重量ベースで約 12 μ g-B/g-CaO である。ホウ素平衡濃度が 0.1mg/L において、Langmuir 式から求めたホウ素吸着量は 0.28 μ g-B/g-CaO であったことから、石炭灰へ酸化カルシウムを添加してエージングすることにより不溶化されたホウ素約 12 μ g-B/g-CaO のうち、吸着によるものは 2%程度に過ぎないことが示唆された。実験条件が異なるために一概に比較できるものではないが、添加した酸化カルシウムから水和生成した Portlandite へのホウ素吸着は、この不溶化の主要因ではないと思われる。これより、ホウ素の不溶化には吸着以外に、石炭灰中の非晶質鉱物への取り込みや吸着など異なる不溶化メカニズムが同時に関与していると示唆された。

3-3 Ettringite によるホウ素の吸着挙動の確認

図 2 より、Ettringite の見かけのホウ素吸着量は Portlandite より大きく、吸着以外にホウ素含有鉱物の生成が関与していると考えられた。例えば、ホウ酸イオンが Ettringite 中の SO_4^{2-} と置換し、ホウ酸置換型 Ettringite を形成することが報告されている³⁾。この置換反応は、 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{C}_3\text{A}]$ の違い等により反応形態が異なるが、主な反応式を次に示す。



ろ過残渣の XRD 回折パターンを図 5 に示す。ホウ酸置換型 Ettringite を含め、新たに生成したホウ素含有鉱物は同定されなかった。上記() および() の反応には約 2 週間程度かかるため³⁾、吸着実験での反応時間(最大で 24h) では少なくともホウ酸置換型 Ettringite の生成までには至らなかったと考えられる。また図 1 のエージング試験でもホウ酸置換型 Ettringite は同定されなかった。これも 7 日間のエージング期間では、ホウ酸置換型 Ettringite の生成までには至らなかったと考えられる。今後はエージング期間を 7 日間から 2 週間程度まで延ばすことで、ホウ酸置換型 Ettringite などの生成によってホウ素の鉱物学的な取り込みによる不溶化が期待できるか検討を行う必要がある。

4. まとめ

(1)Portlandite および Ettringite には見かけ上のホウ素吸着能力があり、Ettringite のホウ素吸着能力は Portlandite のホウ素吸着能力の約 3 倍であった。(2) 石炭灰から溶出してくるホウ素に対する Portlandite のホウ素吸着の効果は小さく、ホウ素の不溶化には吸着以外に、石炭灰中の非晶質鉱物への取り込みや吸着など異なる不溶化メカニズムが同時に関与していることが示唆された。(3)Ettringite による鉱物学的なホウ素取り込みは確認されなかった。これは吸着時間およびエージング期間がホウ素含有鉱物の生成に要するに比べて短かったことが原因と考えられた。

<参考文献> 1)JCOAL 財団法人 石炭エネルギーセンター、<<http://www.jcoal.or.jp/coalash/ash01.html>>, (2009/01/06 アクセス) 2)叶 琢磨ら:Ettringite 生成促進による石炭灰中有害物質の不溶化に関する研究,土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp.945-946,2008, 3) James V.Bothe Jr.ら: Phase formation in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 23 ± 1 , Journal of Hazardous Materials B:63, pp.199-210,1998

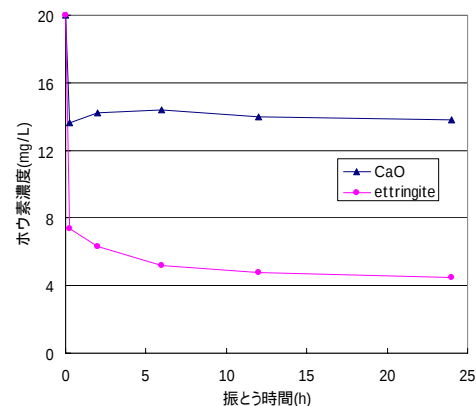


図 3 ホウ素吸着実験によるホウ素濃度の経時変化

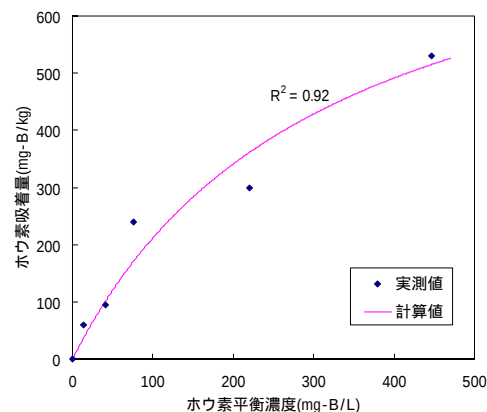


図 4 ホウ素吸着実験 2 によるホウ素吸着挙動

表 1 Langmuir 式による理論値

平衡濃度 [mg-B/L]	吸着量 [mg-B/kg-CaO]
0	0
0.1	0.28
14	37.40
40.5	100.12
76	170.81
220	361.25
447	515.21

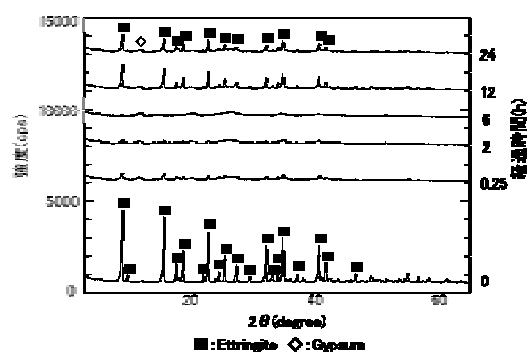


図 5 Ettringite を用いた吸着実験による XRD 結果