

石炭灰からのホウ素の除去

九州大学工学部 学生会員 ○橋野将茂 九州大学大学院 正会員 大石京子
九州大学大学院 学生会員 前畑有吾

1.緒言

石炭火力発電所では、燃焼時に大量の石炭灰が発生する。この石炭灰は、かつては産業廃棄物であったが、現在は土木や建築の分野などで工業製品として再利用されている。その際、石炭灰からのホウ素の流出が問題となっている。ホウ素は、動植物の生育に必須元素である。しかし、過剰に摂取すると、植物の立ち枯れなどの生育障害が報告され、人間では嘔吐や腹痛などの症状が確認されている。ホウ素はガラスや消毒剤など多方面で使用されており、環境中の濃度が上昇しつつあることから、2001年7月には水質汚濁防止法が改正され、ホウ素及びその化合物の淡水域への排出基準が 500mgB/L から 10mgB/L へと改訂された。そのため、石炭灰からホウ素を効率よく除去する技術が求められている。

ホウ素は、糖類の中に含まれるジオール基とキレート錯体を形成し、固定化されることが知られており、多糖類の一種であるグルコマンナンはホウ素を吸着することが報告されている¹⁾。ホウ素がグルコマンナンと錯体を形成するためには $B(OH)_4^-$ となる pH=10 以上であることが望ましい。そこで、本研究では石炭灰からホウ素を効率よく浸出させるために塩酸を使用し、pH=10 以上に調整した後、グルコマンナンへの吸着によるホウ素の除去効果を検討した。石炭灰浸出液には様々な金属イオンが含まれており²⁾、pH 調整による金属イオンの水酸化物生成によるホウ素の除去効果も検討した。

2.実験方法

2.1 材料およびホウ素と金属の定量方法

半重合体グルコマンナンは、清水化学(株)製を用いた。ホウ素濃度はアズメチン H 法で、金属イオンは ICP-AES で定量した。

2.2 塩酸による石炭灰からのホウ素溶出特性

純水および 0.1、0.25、0.5、1.0N の塩酸 500mL に石炭灰をそれぞれ 50g 加え、6 時間振とうし、石炭灰を 3000rpm、3 分間遠心分離して除去した後、浸出液

を 0.1 μ m の MF でろ過した。このろ液中の B、Al、Ca、Fe、Mg、Mn、Pb 濃度を定量した。

2.3 pH 調整によるホウ素除去

純水による浸出液は pH=12 であったため、塩酸浸出液も 5N の NaOH で pH=12 に調整し、生成した沈殿物を 3000rpm、5 分間遠心分離し、5% HNO_3 溶液で溶かした。これと、上澄み液中のホウ素および金属イオン濃度を定量し、溶存量(mg)を算出した。

2.4 グルコマンナンへの吸着によるホウ素除去

2.3 の上澄み液 300mL 中にグルコマンナン 15g を加え、吸着平衡に達する 4 時間、130rpm で振とうした¹⁾。この溶液を 3000rpm で 5 分間遠心分離し、GF/C でろ過した。このろ液のホウ素濃度を定量した。

3.実験結果および考察

3.1 塩酸による石炭灰からのホウ素溶出特性

図 1 に石炭灰からのホウ素溶出に対する塩酸濃度の効果を示す。純水では 3mgB/L、0.1N では 16mgB/L、0.25N 以上では 17mgB/L となった。0.1N 以上の塩酸では、ホウ素の溶出に有意な差はなかったと考えられる。

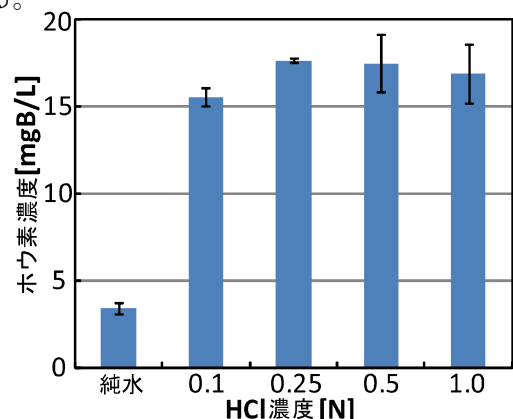
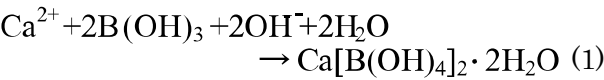


図 1 石炭灰からのホウ素溶出に対する塩酸濃度の効果

3.2 pH 調整によるホウ素除去

純水および塩酸による石炭灰からのホウ素および金属の浸出量、pH 調整によって生成した沈殿物と上澄み液中の量から得られたこれらの物質の収支を表 1 に示す。金属類は石炭灰からの浸出量の多い Al、Ca、Fe、Mg、Mn、Pb について定量した²⁾。その結

果、Mn、Pb はいずれの抽出溶媒においても検出されなかった。B、Al、Ca、Fe の回収率は、およそ 100±20% を示している。pH 調整により Al と Fe は浸出量のほとんどが、ホウ素は浸出量の約 3 割が沈殿物中に存在した。これは pH の上昇によって生成した金属イオンの水酸化物がホウ素と共沈したためと考えられる。例えば、式(1)のようにカルシウムは高 pH 領域ではホウ素と化合物を形成することが知られている³⁾。



また、Al は高 pH 領域では $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ として存在するが、実験では全て沈殿したため、ホウ素と同様に共沈したと考えられる。

表 1 純水および塩酸による石炭灰からのホウ素および金属の浸出量、pH 調整によって生成した沈殿物と上澄み液中の量から得られたこれらの物質の収支

HCl濃度 [N]	測定 元素	浸出量 [mg]	上澄み液中 [mg]	沈殿中 [mg]	回収率 [%]	除去率 [%]
純水	B	1.7	-	-	-	-
	Al	ND	-	-	-	-
	Ca	178	-	-	-	-
	Fe	ND	-	-	-	-
	Mg	ND	-	-	-	-
0.1	B	7.6	5.0	2.4	98	31
	Al	48	ND	53	110	110
	Ca	957	688	208	94	22
	Fe	ND	ND	ND	-	-
	Mg	49	ND	74	152	152
0.25	B	8.8	4.6	3.8	96	44
	Al	210	0.2	198	95	94
	Ca	1146	382	666	92	58
	Fe	132	ND	139	105	105
	Mg	87	ND	104	120	120
0.5	B	8.2	5.5	3.0	104	37
	Al	209	ND	209	100	100
	Ca	1176	166	902	91	77
	Fe	98	ND	135	137	137
	Mg	21	ND	86	408	408
1.0	B	7.8	6.2	3.4	122	43
	Al	244	ND	222	91	91
	Ca	1196	113	893	84	75
	Fe	125	ND	145	116	116
	Mg	28	ND	84	297	297

3.3 グルコマンナンへの吸着によるホウ素除去

各塩酸濃度による石炭灰浸出液からの水酸化物との共沈およびグルコマンナンへの吸着によるホウ素の除去効果を図 2 に示す。グルコマンナンへの吸着により 0.1、0.25、0.5N では約 10mgB/L から 5mgB/L 以下に、1.0N では 12mgB/L から 6mgB/L までホウ素濃度が減少した。いずれの塩酸濃度でも、浸出後のホウ素濃度の約 3 割が除去された。また、塩酸濃度が大きくなると溶液中の金属イオン濃度も大きくな

るが、グルコマンナンへのホウ素吸着量は塩酸濃度による差は小さかった。そのため、グルコマンナンは、他の金属イオンと競合することなくホウ素を吸着できると考えられる。

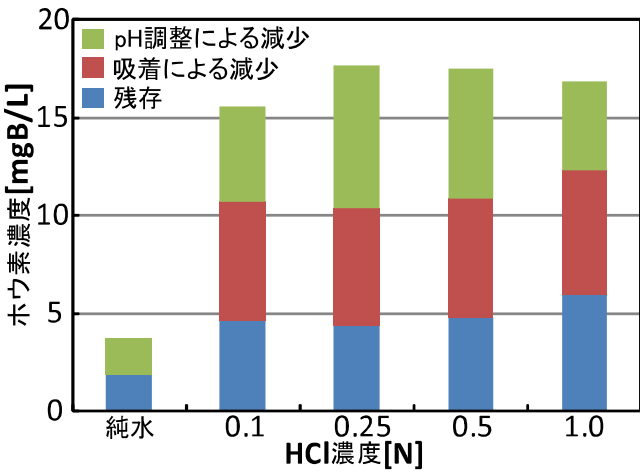


図 2 各塩酸濃度による石炭灰浸出液からの水酸化物との共沈およびグルコマンナンへの吸着によるホウ素の除去効果

4. 結論

- 1) 0.1N 以上の塩酸では、ホウ素の浸出に有意な差はなかった。
- 2) 浸出液の pH=12 に上昇させたときに生じる水酸化物との共沈によって、金属と共に全体の約 3 割のホウ素が除去された。
- 3) グルコマンナンへの吸着によって全体の約 3 割のホウ素が除去された。
- 4) グルコマンナンは、他の金属イオンと競合することなく、ホウ素を除去することができた。

5. 参考文献

1) 前畑有吾 (2011) グルコマンナンのホウ素吸着能におよぼす pH と金属陽イオンの影響, 土木学会第 66 回年次学術講演会概要集

2) Tuboi I., Kunugita E., Komasa S (1989) Recovery and Purification of Boron from Fly Ash, J. Chemi Eng Japan, Vol.23, pp.480-485

3) Simonov M. A. (2010) The new mineral hexahydroborite, $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Inter Geology Review, pp.491-496

6. 謝辞

研究を進めるにあたり清水化学(株)よりグルコマンナン素材を提供していただきました。ここに記し、謝意を表します。