

助成事業名称 : 石炭灰の資源回収を伴う洗浄無害化・有効利用技術の開発 (J 1 5 0 7)
助成事業社名 : 株式会社 大林組
助成年度 : 2 0 0 3 (平成15年) 年度

1. 技術開発担当・照会先

株式会社 大林組 技術研究所 土壌・水域環境研究室 室長 久保 博
〒204-8558 東京都 清瀬市 下清戸 4 - 640 (TEL : 0424-95-1060 FAX : 0424-95-0906)

[共同技術開発先]

オルガノ 株式会社 東京都江東区新砂 1-2-8
相馬環境サービス 株式会社 福島県相馬市原釜字南戸崎 23
九州大学大学院 農学研究院 (和田信一郎 助教授) 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

2. 技術開発の背景、目的と開発内容

日本の総発電量のうち約 14%は石炭火力発電で賄われており、電力事業及び一般産業から排出される石炭灰は、平成 14 年度において約 923 万トンである。石炭灰発生量の約 80%は、セメント原料、建設材料等に有効利用され、残りは埋立処分されている。石炭灰は土壌とよく似た化学組成の微細粒子であるが、一般的な土壌に比べてカルシウムやほう素等を多く含むことが特徴である。ほう素に関して、平成 13 年 3 月に土壌環境基準、同年 7 月に排水基準にそれぞれ規制物質として追加されたことから、石炭灰からのほう素溶出が問題になる場合がある。石炭灰をより安全に有効利用するため、あるいは石炭灰埋立場の浸出水を水処理する際、石炭灰のほう素対策を必要とする場合が生じている。

一方、ほう素は、ガラス、陶磁器、医薬等など多くの分野で原材料として用いられ、特殊な用途としては中性子線遮蔽のために核燃料再処理施設におけるコンクリート混和材として利用された例もある。

本事業は、石炭灰中のほう素およびその他重金属等を洗浄によって除去する技術、その浄化灰を埋立材として有効利用する技術、回収したほう素を活用する技術に関するものである。

本事業の目的は、以下の 3 つからなる。

石炭灰の酸洗浄によるほう素等の除去技術の実証とコスト低減化

申請者がこれまで行ってきた「石炭灰の酸洗浄によるほう素除去技術」の基礎研究をベースに、その実用化へ向け、0.5t/日レベル (20kg/時) の小規模プラントを試作し、実証試験を行う。

洗浄無害化した石炭灰の埋立材利用の安全性の評価と向上

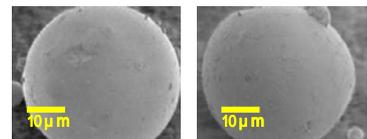
石炭灰は大量発生副産物であるので、その有効利用には大量用途が望まれる。そのため、洗浄処理した石炭灰が土と同等に安全、安心な材料として利用できることを実証する。本事業では、室内のカラム通水試験によって、洗浄灰の浸出水の安定性を評価する。

石炭灰洗浄において発生するほう素等の資源回収システム、コスト低減とスラッジの用途開拓

石炭灰の酸洗浄無害化の工程によって副生するスラッジは、ほう素等を含有する。スラッジを資源ととらえ、上記洗浄システムにおいて、ほう素回収技術の実証を行う。また、ほう素回収スラッジの用途として、中性子線遮蔽材への適用性を試験する。

3. 石炭灰の酸洗浄処理の原理

本技術は、石炭灰を対象とする。石炭灰に酸洗浄液を加え攪拌することによって、灰粒子の表層に存在するほう素等の重金属等を洗浄液中に抽出する。抽出した物質は固液分離操作により液とともに除去する。抽出処理後に分離した灰は、きれいな水ですすぎ脱水し浄化する。酸洗浄処理した灰粒子は、写真 - 1 のように、洗浄前の灰に比べ、形や大きさにほとんど変化がない。このことから、本技術は灰粒子表面を化学的に浄化し、灰の物理的特性に影響しない。



洗浄前の石炭灰粒子 洗浄後の石炭灰粒子
写真 - 1 酸抽出前後の電子顕微鏡写真

4. 酸洗浄システムと実証試験概要

図 - 1 に洗浄システムフロー、写真 - 2 に洗浄プラントを示す。本洗浄システムは、図 - 1 に示すように、酸抽出槽に石炭灰と洗浄液を連続的に添加混合した後、pH 調整 (中和) し、凝集処理して、灰凝沈槽で沈降した灰 (凝沈灰) を回収する。凝沈灰は、すすぎ脱水処理し、洗浄灰となる。灰凝沈槽の分離液には、凝集剤 (硫酸バンド、消石灰、高分子) を添加し、液中のほう素を回収する (ほう素回収スラッジ)。ほう素回収後の分離液は pH 調整した後、洗浄液として再利用する。使用した 3 種の石炭灰の性状を表 - 1、洗浄試験の条件を表 - 2 に示す。



写真 - 2 洗浄プラント

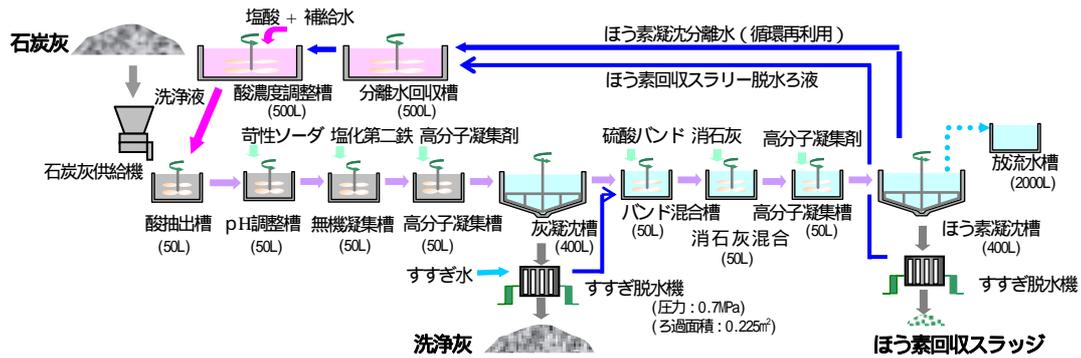


図 - 1 洗浄システムフロー

表 - 1 石炭灰の性状

項目	単位	A 灰	B 灰	C 灰
灰の密度	g/cm ³	2.147	2.320	2.144
粒度	0.075 ~ 2mm	% 4.6	% 2.8	% 8.5
	5 ~ 75 μm	% 84.4	% 92.5	% 83.2
	5 μm >	% 11.0	% 4.7	% 8.3
pH		12.0	12.1	8.9
EC	mS/cm	1.37	2.33	0.45
溶出量 (環告 46 号)	ほう素	mg/L 5.7	12.0	2.5
	ひ素	" 0.014	0.018	0.170
	セレン	" 0.093	0.074	0.24
全含有量	ほう素	mg/kg 190	380	79
	ひ素	" 9.8	36	19
	セレン	" 1.4	1.6	4.3

表 - 2 洗浄試験の条件

項目	数値
石炭灰処理量	10, 20 kg/h
洗浄液種	塩酸
洗浄液供給量	100 L/h
洗浄液の設定 pH	0.4, 0.7, 1.0, 1.3
塩化第二鉄(40%FeCl ₃)添加量	2 g/灰 kg
高分子凝集剤添加量	0.04 g/灰 kg
硫酸バンド(8%Al ₂ O ₃)添加量	10 g/分離液 L
消石灰添加量	4 g/分離液 L
高分子凝集剤添加量	0.002 g/分離液 L
すすぎ脱水	すすぎ水量 0 ~ 5L/灰 kg

5. 石炭灰のほう素等の酸洗浄試験

5.1 ほう素の抽出と洗浄効果

石炭灰からほう素等を抽出するには、石炭灰と洗浄液の混合状態の pH (酸抽出槽の平衡 pH) の設定が重要である。酸抽出槽の平衡 pH とほう素抽出量の関係の一例として、B 灰の結果を図 - 2 に示す。ほう素抽出量は、酸抽出槽の液中のほう素濃度から算出した。同図のように、ほう素抽出量は、酸抽出槽の平衡 pH の低下とともに増加する。pH を 2 以下にすることで、ほう素抽出率 (石炭灰の全ほう素量に対する抽出量の百分率) は 60 ~ 70% となった。A、C 灰も同様な傾向を示し、ほう素抽出率は、最大で A 灰が約 70%、C 灰が約 80% であった。

また、図 - 3 に示すように、洗浄灰は、ほう素含有量を大幅に低減することによって、ほう素溶出量も未処理灰と比べ、1/5 ~ 1/10 に低下し、環境基準値を満足した。これらのことから、酸抽出槽の平衡 pH を 1 ~ 2 に管理することによってほう素含有量を大幅に低減し、溶出基準もクリアすることを実証できた。

5.2 重金属(ひ素、セレン)の抽出と洗浄効果

ひ素、セレンについても、酸抽出槽の平衡 pH と抽出量の関係の一例として、B 灰の結果を図 - 4 に示す。ひ素、セレンの抽出率は、ほう素と同様に酸抽出槽の平衡 pH の低下とともに増加する傾向を示し、pH 2 以下で、それぞれ最大 75%、90% と高い抽出率であった。実証プラントの抽出率は、室内試験に比べ、ばらつきがあり若干低い結果であるが、これは、洗浄液を繰り返し利用したことによる塩類や凝集剤の蓄積、連続処理による攪拌効率の影響と考えられる。

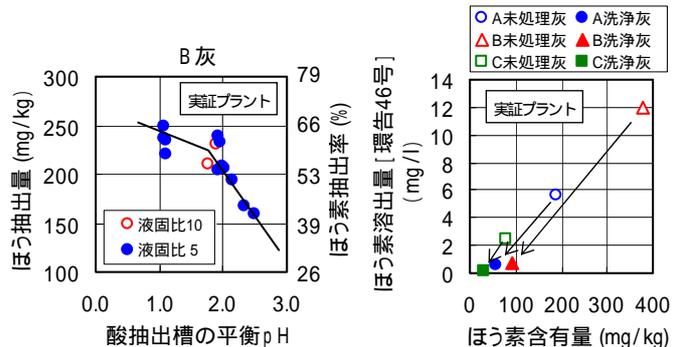


図 - 2 酸抽出槽の平衡 pH とほう素抽出量

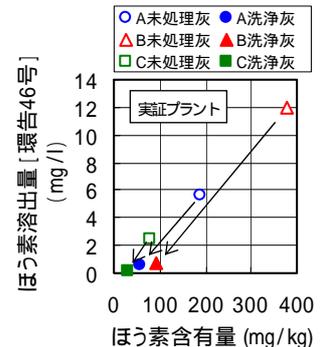


図 - 3 未処理灰・洗浄灰のほう素含有量とほう素溶出量

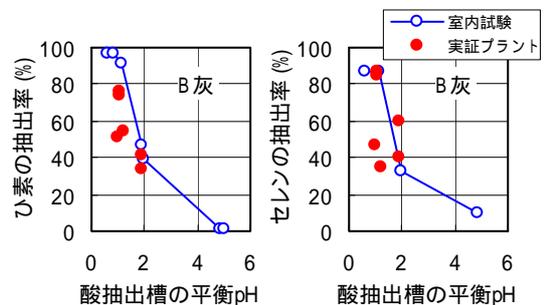


図 - 4 酸抽出槽の平衡 pH とひ素、セレンの抽出率

一方、洗浄灰のひ素、セレンの含有量は、図-5に示すように、3種の灰とも未処理灰の含有量に比べほとんど減少していない。これは、酸抽出槽で石炭灰からひ素、セレンを抽出した後、pH調整、凝集処理する際に添加した鉄系の凝集剤によって、一旦抽出されたひ素、セレンが沈殿し凝沈灰に混ざったためと推測される。

5.3 すすぎ脱水処理の条件と効果

凝沈灰の間隙水には、洗浄により抽出したほう素や塩類等が残存している。間隙水をきれいな水に入替えるすすぎ脱水処理は、洗浄灰の品質向上に重要である。すすぎ脱水処理が十分でない洗浄灰は、塩類の影響でEC(電気伝導度)が高くなるが、図-6に示すように、すすぎ脱水時のろ液ECは、すすぎ水量とともに低下した。また、すすぎ脱水後の洗浄灰のほう素溶出量もろ液ECと同様な傾向を示した。環境基準値を満足する洗浄灰を得るためには、灰の固形分量に対して約2倍のすすぎ水量が必要である。なお、すすぎ水量を2L/灰kgとする場合の脱水工程は、1サイクル約30分間であった。

6. 石炭灰の埋立て材利用の安全性評価

6.1 洗浄灰の物理・化学的な性状

表-3に洗浄試験で得た洗浄灰の性状の一例を示す。これらの洗浄灰は、ひ素、セレンの溶出量低減のために、すすぎ脱水時に鉄系薬剤を添加している。洗浄灰は、すすぎ脱水処理後の脱水ケーキの状態、含水比が約20~30%である。洗浄灰の粒度は、いずれも洗浄前に比べ5μm以下部分が約20%増加し、一般的な粘性土の粒度に近くなった。洗浄灰をJISの条件で締固めた時の貫入抵抗(コーン指数)は、約2900~4800kN/m²あり、埋立て材として十分な地盤強度を確保できる。pHは6.7~7.7の中性で、ECは0.16~0.33mS/cmと低い。ほう素溶出量は0.2~0.7mg/L、ひ素、セレンの溶出量は0.005mg/L以下であり、土壤環境基準値を満足している。

6.2 洗浄灰のカラム通水試験

洗浄灰は各種用途に利用できるが、埋立て材等に用いれば大量の利用が見込める。そこで、埋立て材に利用した場合の浸出水の化学的な安全性について試験を行った。試験方法として、写真-3に示すカラム通水試験で洗浄灰からの浸出水の水質を分析した。20cmのカラムに、洗浄灰を約10cm厚で詰めて供試体とした。一般的な地盤中の地下水移動速度が数cm~数十cm/日であることから、通水量は約10cm/日とした。



写真-3 カラム通水試験状況

カラム通水試験の結果、図-7に示すように、未処理灰の浸出水pHは、通水初期に非常に高い値を示し、徐々に低下するが、11程度の高アルカリ性が持続する。一方、洗浄灰の浸出水pHは、初期から8~8.7程度であり、非常に安定している。また、ほう素溶出量は、未処理灰では通水初期に21mg/Lと非常に高く、通水量とともに低下するが、高い濃度で長期間推移している。一方、洗浄灰の浸出水のほう素濃度は、初期から1mg/L以下と非常に低く、未処理灰に比べ1/4程度であった。また、図示しないが、洗浄灰の浸出水にひ素は検出されず、セレンについても、洗浄灰は、未洗浄灰に比べ極めて少量であった。このように、洗浄灰

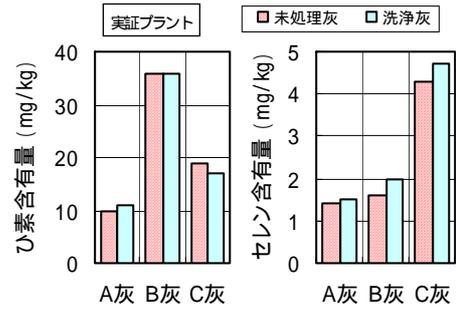


図-5 洗浄前後のひ素、セレン含有量

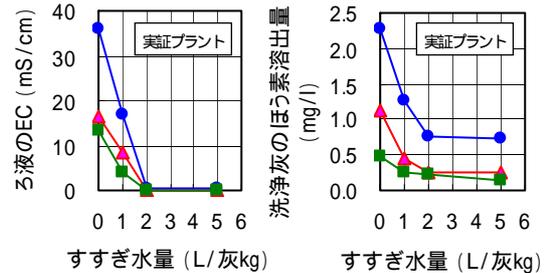


図-6 すすぎ水量とろ液EC、洗浄灰性状の関係

表-3 洗浄灰の性状(実証プラント:一例)

項目	単位	洗浄灰 A灰	洗浄灰 B灰	洗浄灰 C灰	
密度	g/cm ³	2.164	2.325	2.146	
粒度	0.075~2mm	3.2	2.9	7.6	
	5~75μm	67.4	72.5	59.3	
	<5μm	29.4	24.6	33.1	
締固め	最大乾燥密度	1.193	1.392	1.247	
	最適含水比	29.8	22.5	26.9	
	コーン指数	4783	4719	2882	
pH		7.7	6.9	6.7	
EC	mS/cm	0.33	0.3	0.16	
溶出量 (環告 46号)	ほう素	mg/L	0.6	0.7	0.2
	ひ素	"	<0.005	<0.005	<0.005
	セレン	"	<0.005	<0.005	<0.005
全含有量	ほう素	mg/kg	55	93	32
	ひ素	"	11	36	17
	セレン	"	1.5	2	4.7

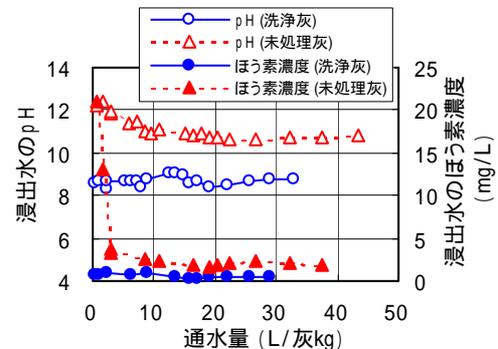


図-7 通水量と浸出水の性状変化

は、未処理灰に比べ、アルカリ成分やほう素等の溶出が大幅に減少し、より安全な材料に改善される。

7. ほう素回収および有効利用試験

7.1 ほう素回収システム

図-8に本システムのほう素回収率を示す。分離液中のほう素濃度が20mg/L以下では、液中のほう素の約90%以上、分離液中のほう素濃度が50mg/Lでは約70%以上と、全体に高い回収率を維持した。また、ほう素回収率は、分離液中のほう素濃度の増加とともにやや低下するが、これは、ほう素濃度の上昇にともない薬剤（硫酸バンド、消石灰、凝集剤）の量がやや不足したためと考えられる。ほう素回収スラッジの含水比は、150~200%で、色調は凝集剤の鉄分の影響により淡褐色である。同スラッジのほう素濃度は1%程度と低いが、これはほう素回収に比較的多量の消石灰添加を必要としたためである。

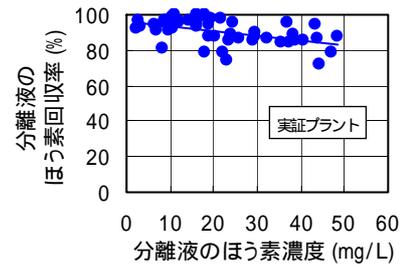


図-8 分離液のほう素回収率

7.2 中性子線遮蔽材の性能試験

ほう素回収スラッジの利用用途として、中性子線遮蔽材としての性能を評価した。実証プラントで回収したスラッジは、予想よりもほう素含有量が少なかったため、さらにほう酸ナトリウム試薬を添加し、ほう素濃度約3%のスラッジを作製した。このスラッジにセメントを5%添加混合後、パネル状（80cm×80cm×厚さ5cm）に成形固化して、中性子線遮蔽材とした。図-9に遮蔽材の厚さと252Cf中性子線（線量 $3.6 \times 10^2 \mu\text{SV/h}$ ）に対する線量減衰率の関係を示す。減衰率が小さいほど中性子線の遮蔽効果が高い。例えば厚さ50cmの場合、ほう素スラッジパネルは、一般的に中性子線遮蔽体として用いられるコンクリートに比べ、中性子線を1/10に減衰でき、コンクリートよりも遮蔽性能が優れていることを確認できた。ほう素濃度が高いスラッジを回収することができれば、中性子線遮蔽材への適用も充分可能である。

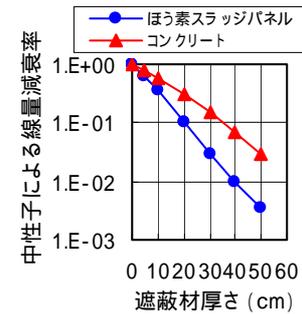


図-9 中性子線遮蔽性能

8. まとめ

8.1 成果と課題

本事業の目的ごとに、成果、課題と達成度を表-4に示す。

表-4 実証試験の成果と課題など

目的	石炭灰の酸洗浄によるほう素等の除去技術の実証とコスト低減化	洗浄無害化した石炭灰の埋立て材利用の安全性の評価と向上	ほう素等の資源回収システム、コスト低減とスラッジの用途開拓
成果	<ul style="list-style-type: none"> ほう素等の除去（抽出）率は、酸抽出時のpH管理によって目標値を達成することを実証した。 脱水時にすぎ水を通し、仕上げ洗いする技術を確立した。 0.5t/日の実証プラントで各工程（抽出、凝集分離、脱水）の効率、安定性、妥当性を確認し実機への見通しを得た。 	<ul style="list-style-type: none"> 洗浄灰は、埋立て材などに利用する際、土質工学的性質に関し、未洗浄石炭灰に比べ、同等以上の品質であることを実証した。 洗浄灰は、ほう素、重金属等、アルカリ成分の浸出水への溶出が極めて少なく、埋立て材利用の安全性の見通しを得た。 	<ul style="list-style-type: none"> 石炭灰から液中に抽出したほう素を高効率で回収できることを実証した。 ほう素回収スラッジは、コンクリートよりも中性子線遮蔽効果が数倍優れており、遮蔽材としての利用の可能性を実証した。
課題	<ul style="list-style-type: none"> ほう素以外の重金属を十分に除去するよう洗浄システムを改善する。 コスト低減化の検討。 	<ul style="list-style-type: none"> 長期の品質も保証し、より安全・安心で、付加価値のある材料であることを実証することが普及につながる。 	<ul style="list-style-type: none"> ほう素濃度のより高いスラッジを得る技術を開発することが、スラッジ量の削減と、スラッジの用途拡大につながる。
達成度	<ul style="list-style-type: none"> ほう素の酸洗浄除去技術は90%達成。 他の重金属除去技術は60%達成。 コスト低減の検討は20%。 	<ul style="list-style-type: none"> 安全性評価は80%達成。 	<ul style="list-style-type: none"> ほう素回収システム実証は70%達成。 スラッジの用途研究は50%達成。 コスト低減の検討は20%。
総合的な目標達成度は70%。			

8.2 今後の廃棄物事業に与える影響

石炭灰の洗浄処理により、石炭灰のより安全、安心な有効利用が可能になり、以下のような効果がある。

- ・土と同等の材料として埋立て材料、盛土材料などへ利用でき、大量利用が推進される。
- ・有効利用の幅が広がり、埋立て処分場に処分する石炭灰量が減少し、処分場の延命化に貢献する。
- ・セメント原材料への利用量が減少した場合の対応も可能になる。

石炭灰から除去するほう素などを出来るだけ回収することによって資源回収が図れる。将来的には、貴重な資源の枯渇の対策の一つになり得ると考えられる。