

1-21 フライアッシュからの微量元素溶出抑制法の開発

(岐阜大学大学院・工学研究科) ○武山彰宏, Farrah Fadhillah Hanum,
Erda Rahmilaila Desfitri, 神原信志

Development method in suppressing the leaching of trace elements from coal fly ash

○Akihiro TAKEYAMA, Farrah Fadhillah Hanum, Erda Rahmilaila Desfitri, Shinji KAMBARA
(Graduate School of Engineering, Gifu University)

SUMMARY

The leaching of trace elements in coal fly ash such as As, Se, and B is desired to be controlled. Development of suppression the leaching of the trace elements has been studied using paper sludge ash (PS) containing the high calcium content. When the high calcium content paper sludge ash (PS#3) was mixed to a coal fly ash by weight percentages of 20–25%, the leaching ratios of As, Se, and B was strongly decreased than the environmental regulation. To find a dominant chemical compound for the suppression of trace elements, effect of CaO and Ca(OH)₂ were examined. Both calcium compound have effectively decreased the leaching of As, Se, and B. It found that PS#3 contained 8.2% CaO and 1.0% Ca(OH)₂, which were the dominant compound for the suppression of trace elements.

[1] 緒言

石炭には微量ながら As, B, Se など有害物質を含有しており, それらは燃焼によって固相・液相・気相に分配される。石炭火力発電プロセスで発生するフライアッシュ (FA) には, 中揮発性物質である As, B, Se は, そのほとんどが分配される。FA の多くはセメント材として有効利用され, 一部が埋立処理されている。一方で土工材としての用途開発もなされている。FA を土工材とする場合, 微量物質の溶出が問題となる。一部の炭種の FA は土壌環境基準濃度を超える濃度を溶出する場合があるため, その溶出抑制法の開発が積極的に進められている。例えば, 消石灰を FA に混合するなど, カルシウム含有物質による溶出抑制法の開発が進められているが, これらの方法はコスト面で課題がある¹⁾²⁾。

我々はカルシウム含有量が多い廃棄物であるペーパースラッジ灰に着目し, その溶出抑制効果を調べ, As, B, Se を同時抑制するための混合条件を探索した。

[2] 実験

(2.1) 試料

実際の大型微粉炭火力発電プラントから採取したフライアッシュのうち As, B, Se の溶出濃度が土壌環境基準を超えている FAC をフライアッシュサン

プルとした。また, 溶出抑制剤は, 製紙工程で発生する廃棄物であるペーパースラッジ燃焼灰 (PS 灰) を採用した。PS 灰はいくつかの製紙工場から採取し, その化学組成を比較し, Ca 含有量の最も高かった PS 3 を本研究における溶出抑制材とした。フライアッシュおよびペーパースラッジ灰の灰性状を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of FA and PS ash

		FA C	PS#3	
Ash Composition	SiO ₂	64.34	31.47	
	Al ₂ O ₃	22.79	12.40	
	TiO ₂	2.27	0.38	
	Fe ₂ O ₃	3.71	5.13	
	CaO	2.71	46.31	
	MgO	0.85	3.28	
	Na ₂ O	1.20	0.24	
	K ₂ O	0.80	0.20	
	P ₂ O ₅	0.07	0.18	
	MnO	0.06	0.03	
	V ₂ O ₅	0.00	0.01	
SO ₃	0.35	0.36		
Leaching conc.	As	[μg/L]	17.55	-
	B	[mg/L]	3.88	-
	Se	[μg/L]	90.77	-

(2.2) 混合方法

FA と PS 灰を任意の割合で袋混合し、ミキシングボウル内で試料量 25 wt%の蒸留水を加え混練した。密閉容器で 7 日間養生し、風乾後 2mm 以下に粉碎して溶出抑制剤混合試料とした。

(2.3) 溶出試験

試料 5 g と蒸留水 50 g を PP 製容器に入れ、200 rpm に設定した振とう機で 6 時間振とう後、遠心分離および減圧ろ過により固液分離し溶出液とした。

溶出液中の As, Se, B の分析には,ICP-AES (HORIBA, JOVIN YBON ULTIMA2) を使用し, As および Se の分析には水素化物発生装置を用いた。

[3] 結果と考察

(3.1) As, B, Se の溶出抑制特性

Fig.1 に PS 灰添加率に対する As, B および Se の溶出濃度の変化を示す。なお添加率(%)は FA と PS 灰の合計量を基準として算出した値である。

As, B, Se 全ての元素において, PS 灰添加率の増加にともない溶出濃度は急激に低下した。Fig.1 には土壤環境基準濃度を点線で示したが, PS 灰添加率 20~25 % で 3 元素全てを環境基準以下に抑制できることがわかった。

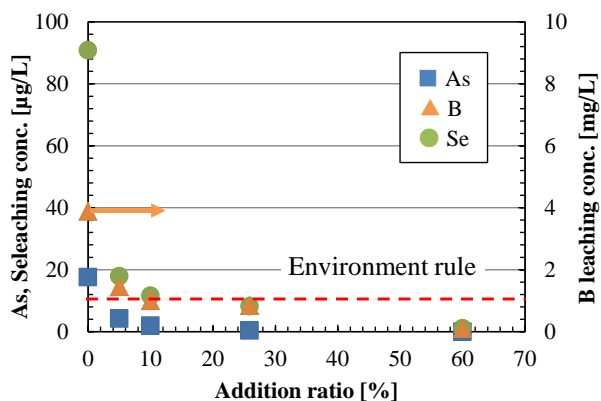


Fig.1 Suppressing material effect into the leaching concentration of As, B and Se

(3.2) As の溶出抑制メカニズム

Fig.2 は CaO, Ca(OH)₂, PS#3 の As 溶出抑制効果を比較した図である。CaO および Ca(OH)₂ は PS#3 と比較して溶出抑制効果は大きく, 5%の添加であっても環境基準値以下となった。PS#3 の溶出効果が CaO や Ca(OH)₂ よりも低い原因として, PS 灰中の Ca 以外の成分が抑制を阻害している可能性と, PS 灰中の CaO, Ca(OH)₂ 含有量が低い可能性が考えられる。そこで PS 灰(3)中の CaO, Ca(OH)₂ 含有量をエチレ

ングリコール抽出と熱重量分析法³⁾を用いて測定した結果, CaO は 8.2%, Ca(OH)₂ は 1.0%であった。

Fig.3 に CaO と Ca(OH)₂ のみを Ca 換算し, FA と溶出抑制剤の合計量を基準として算出した Ca (CaO + Ca(OH)₂) 添加率に対する As 溶出濃度の変化を示す。PS#3, CaO, Ca(OH)₂ の溶出抑制挙動が一致したことから, As の溶出抑制メカニズムは溶出抑制剤中の CaO, Ca(OH)₂ が支配因子となっていることがわかった。また, 同様の傾向が B, Se についても得られた。

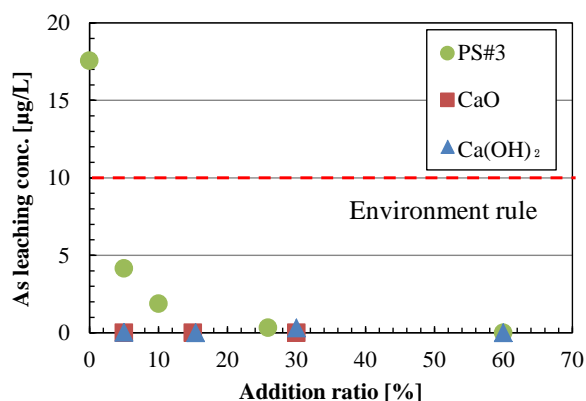


Fig.2 The effect of suppressing material addition ratio into As leaching concentration

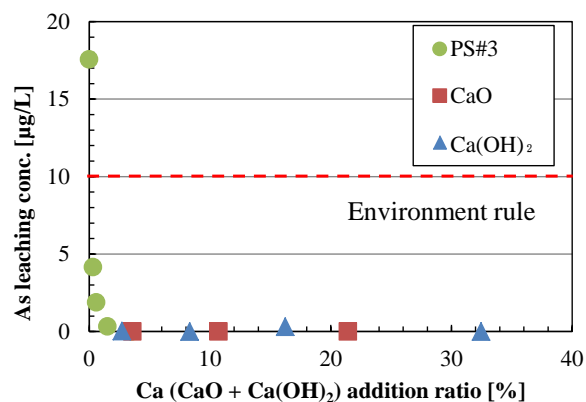


Fig.3 The effect of calcium compound ratio in suppressing material into As leaching concentration

[4] 結言

石炭フライアッシュ中微量元素について, PS 灰を用いた溶出抑制を検討した。添加率 20~25 % で As, B および Se の 3 元素全ての溶出濃度が環境基準以下となった。PS 灰における As 溶出抑制は CaO, Ca(OH)₂ が支配因子であることがわかった。

【引用文献】 1) Yudovich, Ya. E., Ketris, M. P.: *Int. J. Coal Geol.*, 61, 141-196 (2005) 2) Zielinski, R.A., Foster, A. L., Meeker, G. P., Brownfield, I. K.: *Fuel*, 86, 560-572 (2007) 3) Kato, M., Hari, T., Saito, S., Shibukawa, M.: *Tetsu-to-Hagane*, 100, 340-345 (2014)