

69. 石炭フライアッシュからのホウ素、セレンおよびその他の元素の溶出挙動

(鹿児島大・工) ○岩下 章、坂口由花、中島常憲、高梨啓和、大木 章
(出光興産) 神原信志

Leaching behavior of boron, selenium, and other elements from coal fly ash

○ Akira IWASHITA, Yuka SAKAGUCHI, Tsunenori NAKAJIMA, Hirokazu TAKANASHI, Akira OHKI
(Faculty of Engineering, Kagoshima University)
Shinji KAMBARA (Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

SYNOPSIS : Leaching behavior of B, Se, and other elements from twenty-one of coal fly ash (CFA) was examined. The correlation between the leaching amount and the concentration of element in CFA was investigated. The leaching amounts of B, Ca, Se were essentially dependent upon their concentrations in CFA. The effect of pH in the leachate was assessed, and the leaching of Se tended to increase as the pH in the leachate was elevated. For B, the effect of pH upon the leaching was complex, and when the concentration of Ca was higher in the leachate, the formation of $\text{CaB}(\text{OH})_4^+$ was suggested, resulting in the prevention of leaching.

1. 緒言

石炭中には微量ではあるが種々の有害元素が含まれており、それらの多くが石炭燃焼時に発生する石炭フライアッシュ(CFA)中に高濃度に濃縮している¹⁾。CFA は発生量の8割がセメントや路盤材などに再利用されているが、残りの2割は埋立て処分されている。CFA の表面には有害元素が濃縮しており、水環境と接するとこれらの元素が溶出する可能性がある。このため、B, Se のようなCFA から溶出し易い有害元素についての溶出挙動を調査することは重要である。これまでのCFA からのB, Se の溶出に関する研究において、多くの種類のCFA を用いて試験した詳細な研究は無く、B, Se の溶出に影響する因子については十分に明らかになっていない。

本研究では、日本の石炭火力発電所で発生した21種類のCFA(EP 灰)からのB, Se およびその他の元素の溶出挙動について検討した。多量のCFA を用いた場合におけるB, Se の溶出に影響する因子について評価した。また、pH と他元素の溶出の影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 CFA 中のB, Se 含有量測定

日本の石炭火力発電所から採取した21種類のCFA(Ash-1~Ash-21)を用いた。CFA を約0.1 g 精秤し、テフロン製分解容器に入れ、酸($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, 5:3 ml)を加えた後、マイクロ波分解装置(Milestone ETHOS 1600)により分解を行い、冷却後さらに $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (2:1 ml)を加えても

う一度分解を行った。冷却後吸引ろ過し、超純水で50 ml に定容し、その溶液中のB をICP 発光分析(ICP-AES; Perkin Elmer Optima 3100RL)にて測定した。Se の測定では、酸除去後、乾燥固化した試料を超純水で溶解し、50 ml に定容し、この溶液中のSe を黒鉛炉原子吸光分析(GFAAS ; Thermo Elemental SOLAAR MQZ)にて測定した。

2.2 溶出試験

CFA と純水とを液固比(L/S 比)が100 になるように共栓付き試験管(50 ml)に入れ、室温で24時間振とうを行った。振とう終了後、吸引ろ過し液中のB とその他の元素をICP-AES で、Se を水素化物発生原子吸光分析(HGAAS ; Nippon Jarrel Ash, model 890)にて測定した。溶出量(leaching amount)は、CFA 1 g あたり溶出した元素の量と定義した。溶出率(% leaching)は、(溶出量/CFA 中の元素含有量) X 100 と定義した。溶出試験中、pH を固定する場合は、適当な時間毎に HNO_3 およびNaOH 溶液を用いてpH の調整を行った。

3. 結果と考察

3.1 石炭フライアッシュからの元素の溶出

Ash-1~Ash-21 の21種類のCFA を用いて、L/S = 100, 室温, 24 時間の溶出条件で純水による溶出試験を行い、CFA からの各元素の溶出量を測定した。この結果から、各元素のCFA 中含有量に対して、各元素の溶出量をプロットした結果をFig. 1 に示す。B, Ca, Se に関して、 R^2 はそれぞれ

0.83, 0.79, 0.94 と良い相関が見られた。

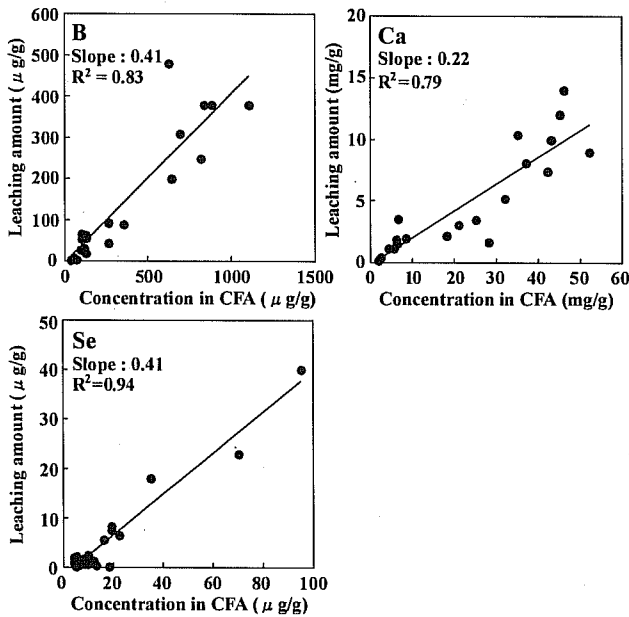


Fig. 1 Correlation between the leaching amount and the concentration of element in CFA

3.2 pH の影響

21 種類の CFA からの Ca 溶出量に対する溶出液中の最終 pH をプロットした結果、CFA から溶出する Ca 溶出量の増加に伴い、溶出液中の最終 pH も上昇する傾向が見られた。CFA 中で Ca は主として CaO として存在すると考えられ、また溶出液中の他の元素よりも存在量は大きいため、最終 pH は Ca 溶出量に依存すると推察される。

溶出試験後の溶出液中の最終 pH に対する B, Se 溶出率の依存性を Fig. 2 に示す。Se 溶出率は溶出液中の最終 pH の上昇とともに増加する傾向を示すが、B はほとんど依存性を示さなかった。

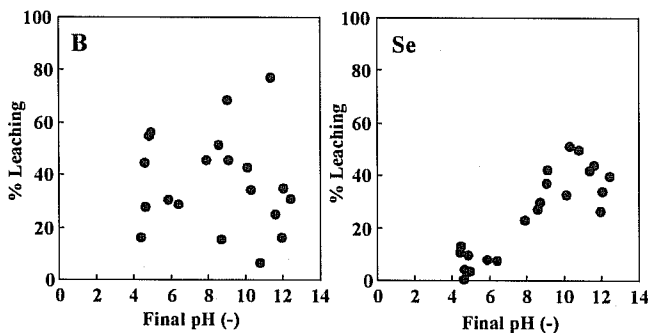


Fig. 2 Plot of the % leaching of B and Se vs. final pH

Ash-1, 2, 4, 5, 6 を用いて溶出液中の pH を固定した条件下で溶出試験を行った。各 pH に対する B, Se の溶出率の変化を Fig. 3 に示す。Ash-2 および Ash-4 からの Se 溶出については、pH の上昇とともに溶出率は増加する傾向が見られた。溶出液中の Se はほとんどが SeO_3^{2-} として存在し

ており、溶出液中のアニオン種(OH⁻など)が競争するので、pH の上昇とともに溶出率が増加すると考えられる。Ash-5 のみ高い pH で Se 溶出が減少する傾向が見られた。Ash-5 の Ca 溶出量は非常に多く、Ca イオンとの難溶性の塩形成が起こっている可能性がある。また、Ash-6 の Ca 溶出量も多く、高 pH 側での Se 溶出率の増加は Ash-2 と Ash-4 の溶出率と比べて小さい。Ash-1 については、Se 溶出の pH に対する大きな依存性は見られなかった。

B については、Ash-5 と Ash-6 の溶出率は pH の上昇とともに減少する傾向が見られるが、Ash-1, 2, 4 に対しては変化が見られなかった。溶液中の B は、Ca 存在下ではしばしば $\text{CaB}(\text{OH})_4^+$ を形成することが報告されている²⁾。したがって、高 pH 条件下では溶液中の B は $\text{CaB}(\text{OH})_4^+$ を形成するために B 溶出率の減少が起こると考えられる。Ash-1, 2, 4 については、Ca 溶出量が少ないので、 $\text{CaB}(\text{OH})_4^+$ を形成する傾向はなく、高 pH 条件下でも溶出率は変化しないと思われる。

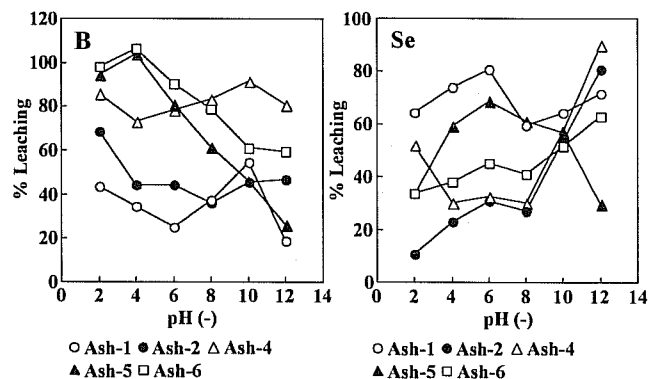


Fig. 3 Plot of the % leaching of B and Se vs. pH (leaching test under a constant pH)

4. 結言

本研究では、CFA からの B, Se およびその他の元素の溶出挙動について検討した。各元素の溶出量は CFA 中含有量におおよそ依存することが分かった。Se 溶出は溶出液中の最終 pH の上昇とともに増加する傾向を示すが、B の溶出挙動は複雑であり、溶出液中の Ca との錯形成が B の溶出に影響している可能性が示唆された。

5. 参考文献

- 1) L. B. Clarke, L. L. Sloss, "Trace elements-emissions from coal combustion and gasification", IEA Coal Research, IEACR/49, London, 1992.
- 2) D. R. Jones, in D. J. Swaine, F. Goodarzi (eds.), Environmental aspects of trace elements in coal, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Chapter 12, 1995.