

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-221891

(P2017-221891A)

(43) 公開日 平成29年12月21日(2017.12.21)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
**B09B 3/00 (2006.01)** B09B 3/00 304G 4D004  
 B09B 3/00 ZAB

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2016-118025 (P2016-118025)  
 (22) 出願日 平成28年6月14日 (2016.6.14)

(71) 出願人 000222037  
 東北電力株式会社  
 宮城県仙台市青葉区本町一丁目7番1号  
 (71) 出願人 304019399  
 国立大学法人岐阜大学  
 岐阜県岐阜市柳戸1番1  
 (74) 代理人 100095407  
 弁理士 木村 満  
 (74) 代理人 100177149  
 弁理士 佐藤 浩義  
 (74) 代理人 100109449  
 弁理士 毛受 隆典  
 (74) 代理人 100132883  
 弁理士 森川 泰司

最終頁に続く

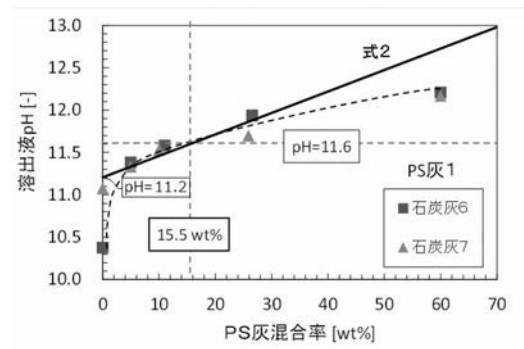
(54) 【発明の名称】 改質石炭灰の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】安価且つ容易に石炭灰からの有害微量元素の溶出を抑制することが可能な、改質石炭灰の製造方法の提供。

【解決手段】ヒ素元素、ホウ素元素、又はセレン元素を含有する原料石炭灰と、ペーパースラッジ焼却灰とを混合して、ヒ素元素、ホウ素元素、セレン元素を不溶化させる不溶化工程を含み、該不溶化工程では、ペーパースラッジ焼却灰と水を含む、pH 13.0以上のペーパースラッジ焼却灰-水混合液に原料石炭灰と水を混合して、溶出液のpHを11.6以上に調整する工程を含む、改質石炭灰の製造方法。

【選択図】 図4D



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ヒ素元素、ホウ素元素、又はセレン元素を含有する原料石炭灰と、ペーパースラッジ焼却灰とを混合して、ヒ素元素、ホウ素元素、セレン元素を不溶化させる不溶化工程を含み、

該不溶化工程では、前記ペーパースラッジ焼却灰と水を含む、pH 13.0以上のペーパースラッジ焼却灰 - 水混合液に前記原料石炭灰と水を混合して、溶出液のpHを11.6以上に調整することを特徴とする改質石炭灰の製造方法。

## 【請求項 2】

前記不溶化工程では、更にアルカリ調整剤を加えて調整することを特徴とする請求項 1 に記載の改質石炭灰の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記不溶化工程では、次の式 1 に基づいて、前記原料石炭灰と前記ペーパースラッジ焼却灰の混合物 100 重量部に対する前記ペーパースラッジ焼却灰の混合率 W 重量 % を算出すると共に式 2 に基づいて、前記溶出液の pH を決定することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の改質石炭灰の製造方法。

$$\text{式 1 } W = (11.6 - 11.2) \div \{ (\text{pH}_{\text{P S 灰}} - 11.2) / 100 \}$$

$$\text{式 2 } \text{溶出液} [\text{pH}] = (\text{pH}_{\text{P S 灰}} - 11.2) / 100 \times W + 11.2$$

(ここで、[pH] は原料石炭灰とペーパースラッジ焼却灰と水を混合した溶出液の pH であり、 $\text{pH}_{\text{P S 灰}}$  はペーパースラッジ焼却灰と水を混合した溶出液の pH である。)

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、石炭灰中に含まれるヒ素、ホウ素、セレン等の有害微量元素の土壌への溶出を抑制するための、改質石炭灰を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

石炭灰は主に石炭火力発電所の発電用ボイラから発生し、石炭灰の国内における発生量は年間約 1289 万トンに達する。近年のわが国のエネルギー事情を背景に、石炭火力発電の役割が高まっており、石炭灰の発生量は増加する傾向にある。

30

## 【0003】

発生した石炭灰の多くは、セメント製造の粘土代替原料またはフライアッシュセメント原料として利用されているが、これらに適さない石炭灰もあり、石炭灰の有効利用法の開発が望まれている。

## 【0004】

石炭灰の有効利用法の 1 つとして、土工材が知られている。しかし、石炭灰に手を加えずそのまま土工材として用いた場合、ヒ素、ホウ素、セレンといった有害微量元素が、石炭灰から土壌へと土壌環境基準以上の濃度で溶出する 경우가少なくない。

## 【0005】

このような溶出を防ぐため、石炭灰から溶出する有害微量元素を抑制する方法が研究されている。例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 では、石炭灰に酸化カルシウム、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、活性炭、アルカリ金属リン酸塩などの薬剤を所定の割合で添加する方法が提案されている。

40

## 【0006】

また、特許文献 3 乃至特許文献 5 では、安価な廃棄物を石炭灰に添加する方法も提案されている。例えば、特許文献 3 では、石炭灰に、鶏ふんを所定の割合で混合する方法が提案されている。また、特許文献 4 では、ペーパースラッジ、古紙かす、帆立貝等を焼成して得た石灰を、所定の割合で混合する方法が提案されている。特許文献 5 では、石炭灰等を含有する混練物を加圧成形により固化物とした後、その表面に貝殻粉を被覆して水和反応により融着させ保持する方法が提案されている。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特許第4431664号公報

【特許文献2】特開2013-139019号公報

【特許文献3】特許第4726810号公報

【特許文献4】特許第4826089号公報

【特許文献5】特許第5704603号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2のような石炭灰に薬剤を添加する方法は、薬剤の価格が土工材の価格に見合わず高い場合が多い。従って、薬剤コストが高く現実的ではないという問題がある。

## 【0009】

また、特許文献3のような廃棄物を添加する方法では、薬剤コストの問題は解決される。しかし、石炭灰の発生量が大量であるのに比較すると、鶏ふんの発生量は少ない。例えば、ある1000メガワット級石炭火力発電所では、セメント製造原料に適さない石炭灰は、年間約120万トン発生する。このような石炭灰100重量部に対して1重量部の廃棄物を添加すると仮定すると、必要な廃棄物の量は年間1万2千トンである。しかし、比較的大規模とされる10万羽の養鶏場1箇所につき、年間約1800トン程度の鶏ふん（乾燥重量）しか発生せず、必要な量には満たない。複数の養鶏所から回収するという方法はあるが、回収費用が必要となる。従って、薬剤を添加する方法と同様にコスト的な問題を依然有しており、現実的ではない。

## 【0010】

また、特許文献4や特許文献5のように、廃棄物を焼成したり、廃棄物で被覆したりする方法では、廃棄物の加工にコストを要し、現実的ではない。

## 【0011】

本発明は、上述した実情に鑑みてなされたもので、安価且つ容易に石炭灰からの有害微量元素の溶出を抑制することが可能な、改質石炭灰の製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明者らは、カルシウムイオンが石炭灰に含まれるヒ素、ホウ素、セレンとイオン結合し、不溶化物を形成することによって、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

## 【0013】

本発明は、以下の態様を含む。

## 【0014】

本発明に係る製造方法は、改質石炭灰の製造方法であって、  
ヒ素元素、ホウ素元素、又はセレン元素を含有する原料石炭灰と、ペーパースラッジ焼却灰とを混合して、ヒ素元素、ホウ素元素、セレン元素を不溶化させる不溶化工程を含み、

該不溶化工程では、前記ペーパースラッジ焼却灰と水を含む、pH13.0以上のペーパースラッジ焼却灰-水混合液に前記原料石炭灰と水を混合して、溶出液のpHを11.6以上に調整することを特徴とする。

## 【0015】

前記不溶化工程では、更にアルカリ調整剤を加えて調整することが好ましい。

## 【0016】

前記不溶化工程では、次の式1に基づいて、前記原料石炭灰と前記ペーパースラッジ焼

10

20

30

40

50

却灰の混合物 100 重量部に対する前記ペーパースラッジ焼却灰の混合率 W 重量 % を算出すると共に式 2 に基づいて、前記溶出液の pH を決定することが好ましい。

$$\text{式 1 } W = (11.6 - 11.2) \div \{ (pH_{p.s.灰} - 11.2) / 100 \}$$

$$\text{式 2 } \text{溶出液} [pH] = (pH_{p.s.灰} - 11.2) / 100 \times W + 11.2$$

(ここで、[pH] は原料石炭灰とペーパースラッジ焼却灰と水を混合した溶出液の pH であり、 $pH_{p.s.灰}$  はペーパースラッジ焼却灰と水を混合した溶出液の pH である。)

【発明の効果】

【0017】

本発明の製造方法によれば、石炭灰に好適なペーパースラッジ焼却灰を混合させることによって、安価且つ容易に石炭灰からの有害微量元素の溶出を抑制することが可能な、改質石炭灰の製造方法を提供できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】石炭灰のヒ素、ホウ素、セレンの含有量と、石炭灰 - 水混合液の、pH と、ヒ素、ホウ素、セレンの溶出濃度を示す図である。

【図 2】ペーパースラッジ焼却灰 - 水混合液の、pH とカルシウムイオン濃度を示す図である。

【図 3】図 2 に示すペーパースラッジ焼却灰 - 水混合液の、pH とカルシウムイオン濃度の関係を示すグラフである。

【図 4 A】ペーパースラッジ焼却灰を石炭灰に混合した時のヒ素溶出濃度の変化を示す図である。

20

【図 4 B】ペーパースラッジ焼却灰を石炭灰に混合した時のホウ素溶出濃度の変化を示す図である。

【図 4 C】ペーパースラッジ焼却灰を石炭灰に混合した時のセレン溶出濃度の変化を示す図である。

【図 4 D】ペーパースラッジ焼却灰を石炭灰に混合した時の pH の変化を示す図である。

【図 5】実施例 1 と実施例 2 に係る改質石炭灰の溶出液の pH、およびヒ素、ホウ素、セレンの溶出濃度である。

【図 6】実施例 3 に係る改質石炭灰の混合液の pH、およびヒ素、ホウ素、セレンの溶出濃度である。

30

【図 7】実施形態に係る改質石炭灰の製造方法を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本実施形態の改質石炭灰の製造方法は、原料石炭灰と、ペーパースラッジ焼却灰と、必要により水と、を混合して行う（不溶化工程）。この不溶化工程では、ペーパースラッジ焼却灰と水を含む、pH 13.0 以上のペーパースラッジ焼却灰 - 水混合液に改質する原料石炭灰と水を混合して、溶出液の pH を 11.6 以上に調整する。また、詳細は後述するが、石炭灰と、ペーパースラッジ焼却灰と、を混合する重量割合は、前記の条件を満たせば特に限定されないが、例えば、それぞれを水と混合した液の水素イオン濃度（pH）から決定される。

40

【0020】

原料の石炭灰は、石炭火力発電所の発電用ボイラから発生する灰を用いる。石炭灰の組成は特に限定されるものではなく、どのような組成の石炭灰でも使用できる。わが国の石炭火力ボイラでは、オーストラリアやインドネシアを主として、様々な産炭地の石炭を輸入して使用している。そのため、ボイラで発生する石炭灰の化学組成は、使用する炭種によって大きく異なっており、どのような組成の石炭灰でも改質できることが要求される。

【0021】

例えば、図 1 には、各種の石炭灰のヒ素、ホウ素、セレンの含有量（mg/kg）が示されている。石炭灰 1 から石炭灰 5 では、ヒ素、ホウ素、セレンの含有量はそれぞれ大きく異なる。また、図 1 には、これらの石炭灰と水との重量体積比 10%（固液比 1:10

50

)の混合液のpHが示されている。これらの混合液のpHもそれぞれ大きく異なる。さらに、図1には、固液比1:10で溶出試験を行った時のヒ素、ホウ素、セレンの溶出濃度が示されている。これらの混合液の溶出濃度は、すべての元素で、または、いずれかの元素で土壤環境基準濃度よりも高い。そして改質石炭灰の製造方法には、どのような組成の石炭灰であっても改質できることが要求される。

#### 【0022】

なお、前記の重量体積比10%（固液比1:10）という条件は、環境省告示第46号に規定された環境基準中の検液の作成方法に関して、試料と溶媒とを重量体積比10%で混合して試料液を調製すると記載されていることに由来する。本実施形態では、通常、この比率でヒ素元素、ホウ素元素、又はセレン元素を含有する原料石炭灰と水とを混合して調製した原料石炭灰-水混合液で水素イオン濃度等を測定する。また、本実施形態の混合液とは、石炭灰が水中に分散したいわゆる懸濁液の状態も含む。

10

#### 【0023】

ペーパースラッジ焼却灰（PS灰）は、製紙工程で発生するペーパースラッジを焼却処理した灰である。ペーパースラッジ焼却灰は、製紙工場例えば年間300万トン以上廃棄物として発生するため、発生量が多く、大量に発生する石炭灰に添加する改質剤として好適である。加えて、製紙工場は石炭火力発電所の比較的近隣に位置することが多く、回収コストを安価にする効果も有する。

#### 【0024】

図2は、異なる製紙工場で排出された7種類のペーパースラッジ焼却灰（PS灰1～PS灰7）と水とを、ペーパースラッジ焼却灰：水の比（固液比）1:10で混合して混合液とした場合のpHとカルシウムイオン濃度（mg/L）の実測値である。なお、ペーパースラッジ焼却灰を水と混合させた液は、前記の石炭灰と同様にペーパースラッジ焼却灰が水中に分散したいわゆる懸濁液の状態であるが、本明細書では便宜的に混合液と呼ぶ。

20

#### 【0025】

図2に示されるように、7種類のペーパースラッジ焼却灰のpHは、11.9～13.7の範囲にあるが、PS灰1とPS灰5のpHは特に高く、13.0以上である。また、カルシウムイオン濃度は、348～1405mg/Lの範囲にある。このように、ペーパースラッジ焼却灰の化学組成は原料、製造する紙の性質等によって異なっているため、pH、カルシウムイオン濃度も一定とはならない。

30

#### 【0026】

本実施形態では、特にペーパースラッジ焼却灰-水混合液に含まれるカルシウムイオンと、石炭灰に含まれるヒ素、ホウ素、セレンをイオン結合させて不溶化させるため、ペーパースラッジ焼却灰-水混合液中には、十分な濃度のカルシウムイオンが存在する必要がある。

#### 【0027】

図3は、図2の各ペーパースラッジ焼却灰-水混合液のpHとカルシウムイオン濃度の関係をグラフに示したものである。pHが高いほどカルシウムイオン濃度が高い傾向があり、改質する石炭灰に含まれるヒ素、ホウ素、セレンとイオン結合するのに十分な濃度のカルシウムイオンが供給され、これらの元素を同時に不溶化することができる。

40

#### 【0028】

ペーパースラッジ焼却灰-水混合液のpHが高くなるペーパースラッジ焼却灰ほど、より多くのカルシウムイオンを石炭灰に供給できる傾向にあるため、改質石炭灰の製造において、石炭灰に混合するペーパースラッジ焼却灰の混合率を少なくできる傾向にある。詳細は後述するが、pHが13.0以上となるペーパースラッジ焼却灰が改質石炭灰の製造に好適である。したがって、図2に示したペーパースラッジ焼却灰のなかでは、PS灰1とPS灰5が好適である。

#### 【0029】

次に、不溶化工程において、原料石炭灰にペーパースラッジ焼却灰を混合して、溶出液のpHが11.6以上となるように調整する方法について詳細に説明する。

50

## 【0030】

まず、好適なペーパースラッジ焼却灰を準備することができる。ペーパースラッジ焼却灰を数種類用意し（図7のステップS11）、ペーパースラッジ焼却灰と水を混合して、ペーパースラッジ焼却灰 - 水混合液を調製する。この際、固液比は例えば1：10とする。次に、pH測定器を用いて、ペーパースラッジ焼却灰 - 水混合液のpHを測定する（ステップS12）。pHが13.0以上である好適なペーパースラッジ焼却灰を選定する（ステップS13）。

## 【0031】

次に、原料石炭灰に対するペーパースラッジ焼却灰の混合割合を決定する。詳細は後述するが、式1によって原料石炭灰とペーパースラッジ焼却灰の混合物100重量部に対するペーパースラッジ焼却灰の混合率W重量%を推算する（ステップS14）。Wは、pH13.0以上のペーパースラッジ焼却灰 - 水混合液を、原料石炭灰 - 水混合液に混合して、溶出液のpHが11.6以上になる値である。

10

$$W = (11.6 - 11.2) \div \{ (pH_{PS灰} - 11.2) / 100 \} \quad \dots \text{式1}$$

ここで $pH_{PS灰}$ は、ステップS13で測定したペーパースラッジ焼却灰 - 水混合液のpH（ペーパースラッジ焼却灰と水を混合した溶出液のpH）である。

## 【0032】

例えば、図2に示したようにpHが13.7のPS灰1を選定した場合、式1から求めたWは16.0となり、改質石炭灰の製造においては、原料石炭灰84重量部に対してPS灰1を16重量部混合すれば良いこととなる。

20

## 【0033】

このように、本願発明の改質石炭灰の製造方法では、原料石炭灰とペーパースラッジ焼却灰の混合割合を、分析に手間がかかるカルシウムイオンの測定を行わなくても、ペーパースラッジ焼却灰 - 水混合液のpHを測定することによって、求めることができる。

## 【0034】

次に、ペーパースラッジ焼却灰と、石炭灰と、水と、を混合し、混合液を調製する。この際、固液比は例えば1：10とする。次に、pH測定器を用いてpHを測定する。pHが11.6未満の場合は、ペーパースラッジ焼却灰を、混合液に添加し、混合液のpHが11.6以上となるよう、ペーパースラッジ焼却灰の混合率を決定する。pHを11.6以上とする詳細は図4Dの説明と共に後述するが、混合液のpHが11.6以上となる場合は、混合液中にカルシウムイオンが十分存在しており、石炭灰に含まれるヒ素、ホウ素、セレンとイオン結合して不溶化するに十分である。

30

## 【0035】

なお、ペーパースラッジ焼却灰の混合率については、式1で推定することができるが、正確な混合率を決定するために、ペーパースラッジ焼却灰と石炭と水との固液比1：10の混合液のpHを測定して混合率を決定することとしている。

## 【0036】

以上より、ペーパースラッジ焼却灰と、石炭灰と、水と、の混合割合が決定される。この際、固液比は例えば1：10とする。

## 【0037】

なお、混合率の決定は、製造工程における任意のタイミングで行うことができる。例えば、石炭灰やペーパースラッジ焼却灰を回収する前に行ってもよいし、それらを混合する場で直前に行ってもよい。本実施形態では、混合率はpHの値から判断する。pH測定器は一般的に市販されているものを使用可能であり、持ち運びも容易である。従って、カルシウムイオン濃度や金属含有量測定装置のような設備がない場所でも混合率を決定できるという点にも利点を有している。

40

## 【0038】

原料石炭灰とペーパースラッジ焼却灰を混合する方法は、特に限定されず、1)原料石炭灰とペーパースラッジ焼却灰を固体 - 固体で混合する方法、2)原料石炭灰とペーパースラッジ焼却灰を混合させた上で、水を混合させる方法、3)原料石炭灰と水とを混合し

50

、かつペーパースラッジ焼却灰と水を予め混合させた上で、それぞれの混合液を混ぜる方法、4) 原料石炭灰と水とを混合し、それにペーパースラッジ焼却灰を混合させる方法、5) ペーパースラッジ焼却灰と水とを混合し、それに原料石炭灰を混合させる方法、などが挙げられる。また、水は、石炭灰とペーパースラッジ焼却灰とに対して、固液比 1 : 10 で混合する必要はなく、石炭灰とペーパースラッジ焼却灰の重量に対し、2 割 ~ 3 割程度の重量割合とすることができる。

【0039】

前記の不溶化工程は、更にアルカリ調整剤を加えて調整する操作を含むことができる。この場合、pH 13.0 以上のペーパースラッジ焼却灰 - 水混合液は、前記ペーパースラッジ焼却灰と前記アルカリ調整剤と前記水を含む混合液である。アルカリ調整剤は、ペー

10

【0040】

次に、混合液は一定の間、例えば7日間程度養生させることができる(ステップS17)。続いて、例えば風乾させ、水を揮発させることができる(ステップS18)。なお、養生期間は任意であり、7日間より短くとも、長くともよい。また、乾燥方法も任意である。

以上の工程により、原料の石炭灰に含まれるヒ素、ホウ素、セレンとイオン結合し、カルシウム系不溶化物を形成し、これらの元素が溶出することが抑制された、改質石炭灰を製造できる(ステップS19)。

20

【0041】

本実施形態の製造方法では、混合液の pH に基づき、石炭灰とペーパースラッジ焼却灰との混合割合を決定するため、容易な操作で改質石炭灰を製造することができる。また、本実施形態で使用するペーパースラッジ焼却灰は、製紙工場から大量に発生する廃棄物であり、立地としても石炭火力発電所に近接していることが多く、製造コストも安価とすることができる。従って、本実施形態によれば、安価かつ容易に、ヒ素、ホウ素、セレンの溶出を抑制するよう改質された石炭灰を製造することが可能となる。また、本実施形態では、ヒ素、ホウ素、セレンのほか、フッ素や六価クロム、カドミウム等の有害微量元素の溶出抑制にも効果を有する。

【0042】

また、本実施形態の製造方法では、混合液の pH に基づく方法であるため、どのような組成の石炭灰に対しても、適用することが可能である。

30

【0043】

このようにして製造された改質石炭灰は、例えば、河川堤防、道路・鉄道盛土、土地造成等の土工材料の原料として有効利用することが可能である。

【0044】

以下、本発明の実施例及び参考例について詳細に説明する。

【0045】

(実施例1と実施例2)

実施例1と実施例2は、図4Aから図4Dに示した結果である。また、図5には実施例1と実施例2に関して、混合液の pH、ヒ素、ホウ素、セレンの溶出濃度の測定値を示している。

40

【0046】

図4Aは、図1に示した石炭灰6あるいは石炭灰7の95重量部から40重量部に対し、ペーパースラッジ焼却灰(PS灰1)を5重量部から60重量部、混合した時の、ヒ素溶出濃度の変化を示した図である。ペーパースラッジ焼却灰(PS灰1)の混合率を増加させるにしたがって、混合液中のカルシウムイオン濃度が増加するため、石炭灰中のヒ素は不溶化され、ヒ素溶出濃度は低くなった。

ヒ素の土壤環境基準は0.01mg/Lであるから、図4Aから石炭灰6あるいは石炭灰7の93.5重量部に対し、石炭灰にペーパースラッジ焼却灰(PS灰1)を6.5重

50

量部以上を混合すれば、良いことがわかる。

【 0 0 4 7 】

図 4 B は、石炭灰 6 あるいは石炭灰 7 の 9 5 重量部から 4 0 重量部に対し、ペーパーズラッジ焼却灰 ( P S 灰 1 ) を 5 重量部から 6 0 重量部、混合した時の、ホウ素溶出濃度の変化を示した図である。ペーパーズラッジ焼却灰 ( P S 灰 1 ) の混合率を増加させるにしたがって、カルシウムイオン濃度が増加するため、石炭灰中のホウ素は不溶化され、ホウ素溶出濃度は低くなった。

ホウ素の土壤環境基準は 1 . 0 m g / L であるから、図 4 B から石炭灰 6 あるいは石炭灰 7 の 9 2 重量部に対し、石炭灰にペーパーズラッジ焼却灰 ( P S 灰 1 ) を 8 重量部以上を混合すれば良いことがわかる。

10

【 0 0 4 8 】

図 4 C は、石炭灰 6 あるいは石炭灰 7 の 9 5 重量部から 4 0 重量部に対し、ペーパーズラッジ焼却灰 ( P S 灰 1 ) を 5 重量部から 6 0 重量部、混合した時の、セレン溶出濃度の変化を示した図である。ペーパーズラッジ焼却灰 ( P S 灰 1 ) の混合率を増加させるにしたがって、カルシウムイオン濃度が増加するため、石炭灰中のセレンは不溶化され、セレン溶出濃度は低くなった。

セレンの土壤環境基準は 0 . 0 1 m g / L であるから、図 4 C から石炭灰 6 あるいは石炭灰 7 の 8 4 . 5 重量部に対し、石炭灰にペーパーズラッジ焼却灰 ( P S 灰 1 ) を 1 5 . 5 重量部以上を混合すれば良いことがわかる。

20

【 0 0 4 9 】

図 4 A、図 4 B、図 4 C から、ペーパーズラッジ焼却灰から供給されるカルシウムイオンによって、石炭灰中のヒ素、ホウ素、セレンは不溶化し、土壤環境基準値以下となるように改質できることがわかる。また、ヒ素 > ホウ素 > セレンの順に、不溶化に必要なカルシウムイオン量は多くなり、ヒ素、ホウ素、セレンを同時に不溶化するには、セレンを不溶化するだけのカルシウムイオン量が最低限必要とされる。

【 0 0 5 0 】

図 3 で示したように、ペーパーズラッジ焼却灰 - 水混合液のカルシウムイオン濃度と p H の間には相関関係がある。したがって、ペーパーズラッジ焼却灰の混合率を決定するにはペーパーズラッジ焼却灰 - 水混合液の p H が良い指標となる。

【 0 0 5 1 】

図 4 D は、石炭灰 6 あるいは石炭灰 7 の 9 5 重量部から 4 0 重量部に対し、ペーパーズラッジ焼却灰 ( P S 灰 1 ) を 5 重量部から 6 0 重量部、混合した時の、p H の変化を示した図である。ペーパーズラッジ焼却灰 ( P S 灰 1 ) の混合率を増加させるにしたがって、カルシウムイオン濃度が増加するため、p H は高くなる。

30

【 0 0 5 2 】

ヒ素、ホウ素、セレンを同時に土壤環境基準値以下となるように石炭灰を改質するには、図 4 A、図 4 B、図 4 C から、ペーパーズラッジ焼却灰 ( P S 灰 1 ) を 1 5 . 5 重量%以上で混合すれば良いことがわかる。

【 0 0 5 3 】

8 5 . 5 重量部の石炭灰 6 あるいは石炭灰 7 に対し、ペーパーズラッジ焼却灰 ( P S 灰 1 ) を 1 5 . 5 重量部混合した時の p H は 1 1 . 6 であることが図 4 D から推定でき、ペーパーズラッジ焼却灰の混合率は、石炭灰とペーパーズラッジ焼却灰と水とを混合した溶出液の p H が 1 1 . 6 以上となるようにペーパーズラッジ焼却灰の混合率を決定すれば良いことがわかる。

40

【 0 0 5 4 】

また、図 4 D には、ペーパーズラッジ焼却灰 ( p H が 1 3 . 7 の P S 灰 1 ) を 5 ~ 2 6 . 5 重量部混合した時の、ペーパーズラッジ焼却灰の混合率 W 重量%と溶出液の p H の関係式 ( 式 2 ) を示してある。

$$\text{溶出液} [ \text{pH} ] = ( \text{pH}_{\text{P S 灰}} - 1 1 . 2 ) / 1 0 0 \times W + 1 1 . 2 \quad \cdot \cdot \cdot \text{式 2}$$

ここで、[ p H ] は原料石炭灰とペーパーズラッジ焼却灰と水を混合した溶出液の p H

50



であり、 $pH_{PS灰}$  はペーパースラッジ焼却灰と水を混合した溶出液の  $pH$  である。

【0055】

ペーパースラッジ焼却灰の混合率  $W$  重量% は、 $pH$  が 13.7 の  $PS$  灰 1 の場合、式 2 の溶出液 [ $pH$ ] を 11.6 とおいて、 $W$  を推算することができる。

【0056】

式 2 は、ペーパースラッジ焼却灰の混合率が 5 ~ 26.5 重量% の範囲においてのみ、適用できる。実用的なペーパースラッジ焼却灰の混合率は、5 ~ 20 重量% 程度であるから、式 2 は実用的な範囲で使用できる。

【0057】

図 5 は、実施例 1 (石炭灰 6 に  $PS$  灰 1 を混合) と実施例 2 (石炭灰 7 に  $PS$  灰 1 を混合) における、ペーパースラッジ焼却灰の混合率に対する混合液の  $pH$ 、ヒ素溶出濃度、ホウ素溶出濃度、セレン溶出濃度の値である。

10

【0058】

実施例 1 において、石炭灰 6 に  $PS$  灰 1 を混合する場合、式 2 から混合率 16 重量% で混合液の  $pH$  は 11.6 になると推定されるが、実際は混合率 11 重量% で  $pH = 11.6$  となり、このときの改質石炭灰のヒ素、ホウ素、セレンの溶出濃度は土壤環境基準値以下となった。

【0059】

実施例 2 において、石炭灰 7 に  $PS$  灰 1 を混合する場合、式 2 から混合率 16 重量% で混合液の  $pH$  は 11.6 になると推定されるが、実際は混合率 25.9 重量% で  $pH = 11.7$  となり、このときの改質石炭灰のヒ素、ホウ素、セレンの溶出濃度は土壤環境基準値以下となった。

20

【0060】

このように式 1 で推定した混合率と実際の混合率が異なるのは、石炭灰の組成がそれぞれ異なるためであり、例えば図 1 で示したように混合液の  $pH$  がそれぞれの石炭灰で大きく異なる。

【0061】

したがって、ペーパースラッジ焼却灰の混合率の決定には、式 1 で推定した混合率を目安として、図 7 のステップ S16 のように、実際の混合液の  $pH$  を測定することが望ましい。

30

【0062】

また、改質石炭灰の混合液の  $pH$  は 11.6 以上とするが、コスト的に見合うならば、ペーパースラッジ焼却灰の混合率を高くして、混合液の  $pH$  を 11.6 より高くするほど、ヒ素、ホウ素、セレンの溶出濃度は土壤環境基準値を下回ることになるので安全である。

【0063】

本発明は上述した実施形態に限られず、様々な変形及び応用が可能である。例えば、上述した実施形態では、石炭灰と水とを固液比 1 : 10 で混合させる構成を例に挙げて説明したが、これに限られない。特に本実施形態のような、 $pH$  11.6、13.0 といった強アルカリ性の場合、水の比が 10 より増減しても、 $pH$  値としては大きく変化せず、同様の値が出ることもある。従って、固液比 1 : 10 とは異なる比率で、混合液を調製し、 $pH$  を測定し、混合割合や添加割合を決定することが可能である。

40

【0064】

また、上述した実施形態の図 7 における工程の順番は、適宜入れ替えることが可能である。例えば、石炭灰の混合液の  $pH$  を測定する工程と、ペーパースラッジ焼却灰の混合液の  $pH$  を測定する工程との前後を入れ替える等が可能である。

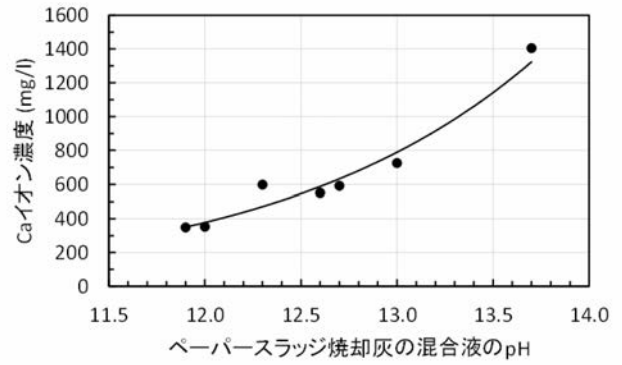
【 図 1 】

	含有量 (mg/kg)			混合液 pH	溶出濃度 (mg/l)		
	As	B	Se		As	B	Se
土壤基準	—	—	—	—	0.010	1.0	0.01
石炭灰1	19	74	4.1	10.0	0.070	3.7	0.150
石炭灰2	9	30	4.4	7.0	<0.001	1.4	0.007
石炭灰3	61	160	5.2	11.1	0.081	4.3	0.160
石炭灰4	20	74	2.4	9.2	0.120	2.6	0.078
石炭灰5	9.1	270	3.2	10.2	0.033	5.6	0.086
石炭灰6	—	—	—	10.4	0.049	5.4	0.086
石炭灰7	—	—	—	12.8	0.026	7.9	0.187

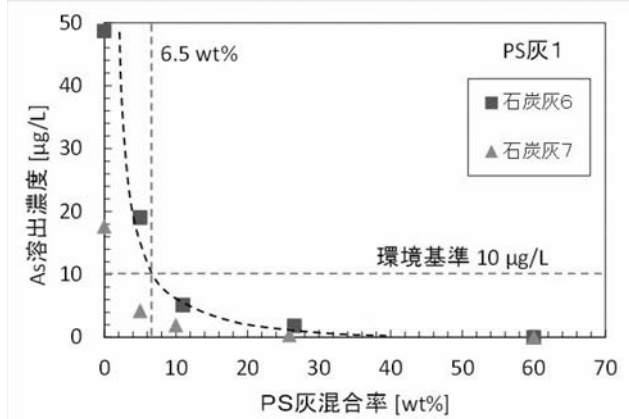
【 図 2 】

	pH	Caイオン濃度 (mg/l)
PS灰1	13.7	1405
PS灰2	12.3	597
PS灰3	12.0	352
PS灰4	12.6	550
PS灰5	13.0	725
PS灰6	11.9	348
PS灰7	12.7	591

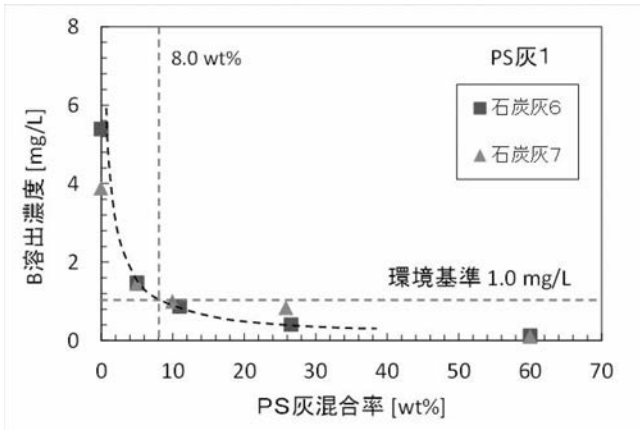
【 図 3 】



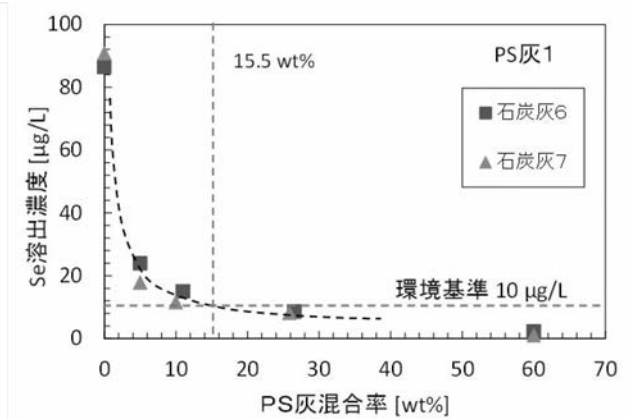
【 図 4 A 】



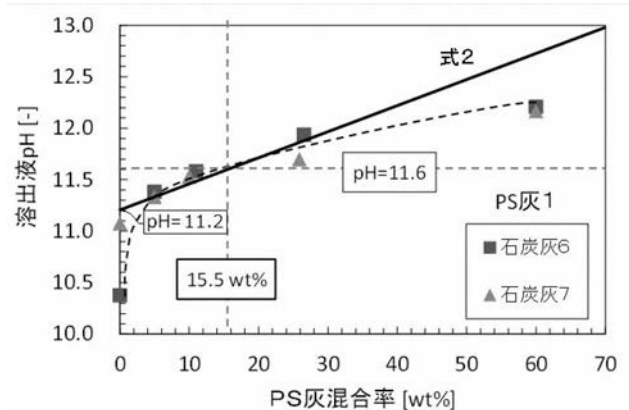
【 図 4 B 】



【 図 4 C 】



【 図 4 D 】



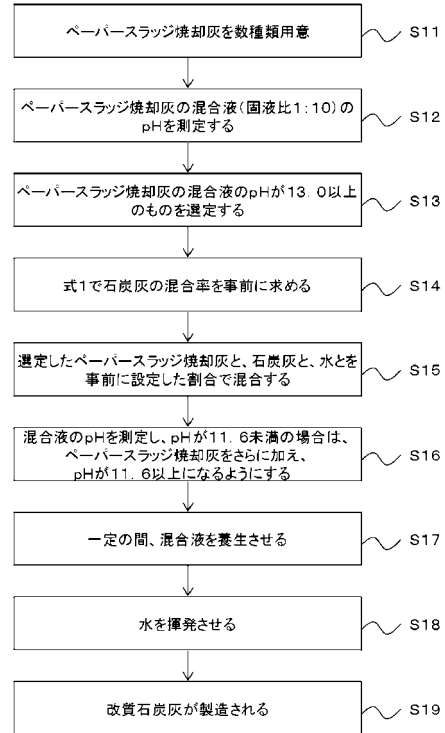
【 図 5 】

	PS灰1の混合率 (wt%)	混合液pH	As溶出濃度 [μg/L]	B溶出濃度 [mg/L]	Se溶出濃度 [μg/L]
石炭灰6	0.0	10.4	49.0	5.4	86.0
	5.0	11.4	19.0	1.5	24.0
	11.0	11.6	5.0	0.9	10.0
	26.5	11.9	2.0	0.4	9.0
	60.0	12.2	0.0	0.1	2.0
石炭灰7	0.0	11.1	18.0	3.9	91.0
	5.0	11.3	4.0	1.4	18.0
	10.0	11.5	2.0	1.0	12.0
	25.9	11.7	<1.0	0.8	8.0
	60.0	12.2	<1.0	0.1	1.0

【 図 6 】

	PS灰5の混合率 (wt%)	混合液pH	As溶出濃度 [μg/L]	B溶出濃度 [mg/L]	Se溶出濃度 [μg/L]
石炭灰4	5.0	11.2	3.0	0.4	16.0
	10.0	11.6	<1.0	0.2	9.0

【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 神原 信志  
岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内
- (72)発明者 武山 彰宏  
岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内
- (72)発明者 進藤 学  
仙台市青葉区中山七丁目2番1号 東北電力株式会社研究開発センター内
- (72)発明者 成田 健  
仙台市青葉区中山七丁目2番1号 東北電力株式会社研究開発センター内
- (72)発明者 川守田 猛  
仙台市太白区郡山字穴田西25番 東北電力株式会社仙台技術センター内
- Fターム(参考) 4D004 AA36 AB03 AB05 BA02 CA34 CA35 CC03 CC11 CC12 DA02  
DA03 DA10 DA17 DA20