

石炭灰の水質浄化への利用研究 —リン吸着と吸着材料の再利用—

杉本 行弘* 村牧 義之* 別森 敬一*

1. はじめに

当社の石炭火力発電所からは年間約 60 から 70 万トンの石炭灰が発生する。今後は二酸化炭素発生量削減への取り組みに伴い、石炭灰発生量も減少するものと予想されるが、石炭灰の大部分はセメント原料として、セメント会社での処理に依存せざるを得ないのが現状である。一方、昨今の建設・建築業界の需要低迷に伴うセメント消費量の減少は、今後も継続が予想され、当社にとって石炭灰利用先の拡大は引き続き重要な課題である。

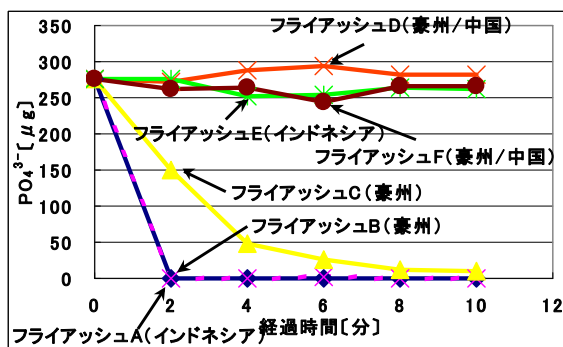
このため、当所ではこれまで石炭灰を有効利用する研究の一つとして水質浄化に利用する研究を進めてきた。その結果、当社で考案した石炭灰造粒物が、リンを吸着する効果のある材料として湖沼や海域、河川の富栄養化対策に有効であり、さらにリン吸着後の石炭灰造粒物を各種資材として再利用できることがわかったのでここで報告する。

2. 基礎試験

(1) 石炭灰のリン吸着能力

粉末状の石炭灰（以下、「フライアッシュ」という）のリン吸着作用について、化学成分および粒子構造の面から解明を進めた。

第1図にフライアッシュの種類別のリン吸着能力を比較した試験結果を示す。試験では、リン酸イオン濃度 1ppm に調整したリン酸水溶液 250ml にフライアッシュ 20g を添加し経時変化を測定した。



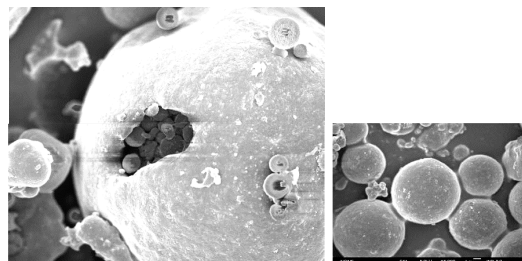
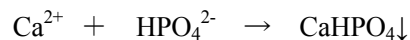
第1図 フライアッシュの種類とリン吸着能力

図からわかるように、3種類のフライアッシュでは急激にリン酸イオン濃度が減少しているが、残りの3種類のフライアッシュは時間が経過してもリン酸イオン濃度はほとんど変わっていない。

第1表 フライアッシュ化学成分の比較 [単位: %]

| | フライアッシュ | | | | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | A | B | C | D | E | F |
| SiO ₂ | 48.57 | 49.02 | 58.12 | 59.44 | 48.16 | 65.62 |
| Al ₂ O ₃ | 31.34 | 23.35 | 24.31 | 20.61 | 25.23 | 18.24 |
| Fe ₂ O ₃ | 5.72 | 6.91 | 5.72 | 10.08 | 9.2 | 7.55 |
| CaO | 4.86 | 4.25 | 2.89 | 2.53 | 2.59 | 1.05 |
| MgO | 1.58 | 1.5 | 1.28 | 1.2 | 1.24 | 0.95 |
| Na ₂ O | 0.13 | 0.49 | 0.39 | 0.65 | 0.62 | 0.35 |
| K ₂ O | 0.62 | 2.09 | 0.81 | 1.37 | 2.09 | 1.23 |
| TiO ₂ | 2.63 | 1.35 | 1.43 | 1.07 | 1.34 | 0.81 |
| P ₂ O ₅ | 0.13 | 0.86 | 0.23 | 0.65 | 0.27 | 0.37 |
| SO ₃ | 0.57 | 0.46 | 0.34 | 0.46 | 0.47 | 0.29 |

第1表に6種類のフライアッシュの化学成分を示す。フライアッシュの成分の中でリンと反応すると考えられるのは、Na₂O（酸化ナトリウム）とK₂O（酸化カリウム）、CaO（酸化カルシウム）、MgO（酸化マグネシウム）だが、特に難溶性の化合物を生成するのはCaOである。第1表からわかるように、リンの吸着能力が高いフライアッシュはいずれもCaOが高く、以下の化学式に示すように難溶性のリン酸カルシウムを生成しているものと推測される。



第2図 電子顕微鏡によるフライアッシュの表面観察

また、第2図にフライアッシュの表面を電子顕微鏡で観察した様子を示すが、これまでフライア

* 技術開発研究所 環境技術チーム

ッシュ粒子は第2図右のようにガラス球状と考えられていたが、今回の研究の中で、フライアッシュに中空穴あき二重構造になっている粒子が含まれていることを発見した。この二重構造内の粒子にもリン酸イオンが吸着されている可能性が高いと考え、リン吸着後のフライアッシュについて、蛍光X線および電子顕微鏡マッピング等でフライアッシュ粒子表面と中空穴あき二重構造の内面を観察した結果、いずれにもリン酸カルシウムの存在を確認することができた。

(2) フライアッシュ造粒物のリン吸着能力試験

フライアッシュを水質浄化用のリン吸着材として使用する場合、粉体のままでは流出して使用が困難なため、一定の大きさの固化物にする必要がある。しかし、固化物にした場合はフライアッシュの比表面積や中空部への水の浸透量の減少等により、リン吸着能力の低下が予想される。また、固化する場合は固化材の水和反応やポズラン反応によりカルシウムの消費が考えられることから、同様にリン吸着能力の低下が予想される。

なお、一口に固化物と言っても造粒物、造粒物の破砕物、造粒せずに固化したのち破砕したものが考えられ、本試験ではS社製セメント系固化材を用いて製造した造粒物のリン吸着能力を調べることにした。

a. 使用材料

第1表のフライアッシュAに対してS社製セメント系固化材を重量比で13%混合し、直径3~5mmに造粒したものを第3図に示す。

なお、フライアッシュに固化材を添加し、造粒・固化したものを以下「フライアッシュ造粒物」といい、炭種・ロットを区別する必要がある場合はフライアッシュの後にA~Gまでの記号をつけて表すこととした。

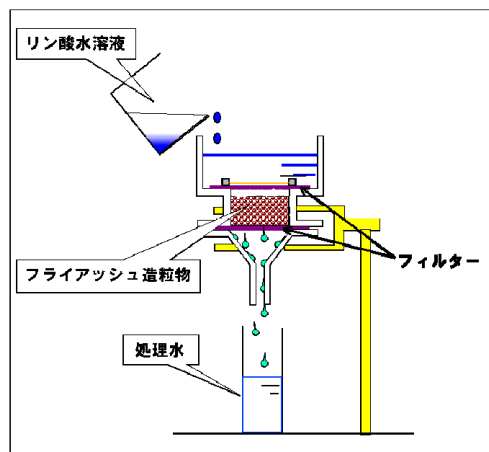


第3図 S社製セメント系固化剤を使用した造粒物 (フライアッシュA)

b. 模擬試験

フィールドでの使用を模擬したリン吸着試験器を第4図に示す。

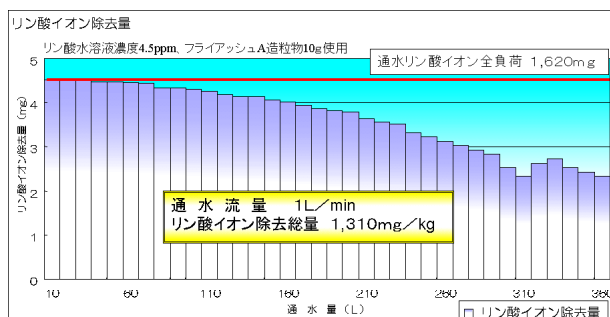
フライアッシュA造粒物10gを充填したリン吸着槽に、リン酸水溶液(濃度4.5ppm)を10/minで連続通水し試験を行った結果、第5図に示すとおり、通水当初は、ほぼ全てのリン酸イオンを吸着しているが、その後徐々に吸着量が低下していることが分かる。



第4図 フィールドでの使用を模擬したリン吸着試験器

リン吸着能力は、時間ごとの吸着されたリン酸イオンと通水流量の積の合計で表すが、本試験ではフライアッシュA造粒物1kgあたり1,310mgのリン酸イオンを吸着した。

なお、実際に水質浄化材として使用する場合は、リン吸着量が飽和した時点でフライアッシュ造粒物を交換することになる。



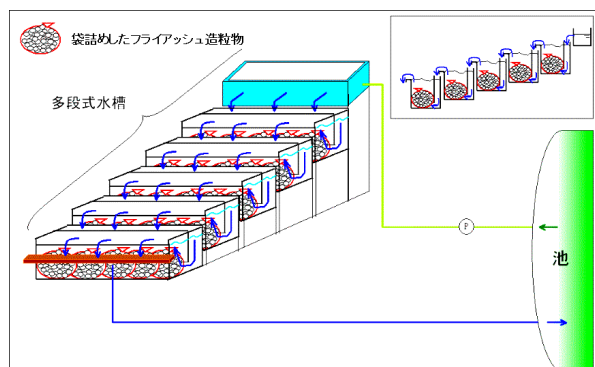
第5図 連続通水におけるリンの吸着能力

3. フィールド試験

基礎試験で得られた結果を実際の池で検証するため、第6図に示す中規模フィールド試験装置を製作した。なお、本装置は、フライアッシュ造

粒物を8袋(10kg/ネット袋詰め)敷き詰めることができる水槽(容量は約0.3m³)を直列に5列設置し、自然流下方式にて最大100ℓ/minで通水可能な構造とした。

フィールド試験にあたっては、東京工科大学構内の池から汲み上げた水にリン酸を加え、リン酸イオン濃度を25ppmに調整し25ℓ/minで通水して、フライアッシュ造粒物のリン吸着量を把握した。



第6図 中規模フィールド試験装置の概要

なお、フィールド試験で使用したフライアッシュ造粒物の仕様を第2表に、使用したフライアッシュの性状を第3表に示す。

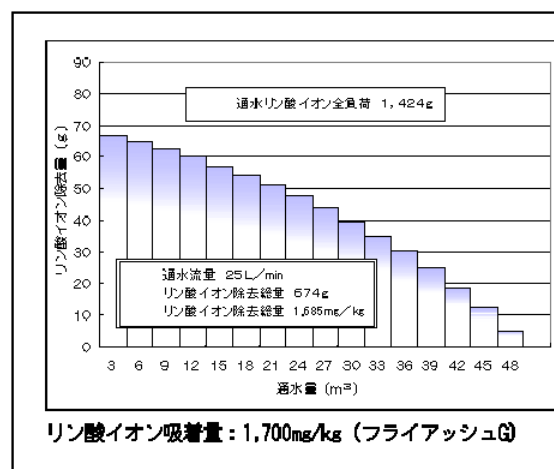
第2表 フライアッシュG造粒物の仕様

| 項目 | 仕様 |
|-----------|-------------|
| 使用フライアッシュ | フライアッシュG |
| 固化材 | S社製セメント系固化材 |
| 固化材添加量 | 13%(重量比) |
| 材令 | 1ヶ月 |

第3表 中規模フィールド試験用フライアッシュ性状

| 項目 | 単位 | 値 |
|--------------------------------|--------------------|-------------|
| 強熱減量 | % | 1.7 |
| 比表面積 | cm ² /g | 2750 |
| 密度 | g/cm ³ | 2.18 |
| SiO ₂ | % | 47.67 |
| Al ₂ O ₃ | % | 29.54 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 7.28 |
| CaO | % | <u>7.68</u> |
| MgO | % | 0.72 |
| Na ₂ O | % | 0.34 |
| K ₂ O | % | 0.64 |
| SO ₃ | % | 0.41 |

フィールド試験の結果、第7図に示すとおり、フライアッシュ造粒物1kgあたり1,700mgのリン酸イオンを吸着した。



第7図 中規模フィールド装置 試験結果

4. 実用化に向けた検討

フライアッシュ造粒物による水質浄化の実用化や普及を考えると、リン吸着能力はもちろんのこと、安価なフライアッシュ造粒物製造方法も課題のひとつである。

ここでは、安価なフライアッシュ固化材として市販の普通ポルトランドセメントを用い、その添加量やリン酸イオン濃度の違いによるリン吸着能力について確認を行った。

また、リン吸着後のフライアッシュ造粒物について、肥料や道路骨材などへの有効利用先について検討した。

(1) 普通ポルトランドセメントの添加量と吸着能力

a. 試験方法

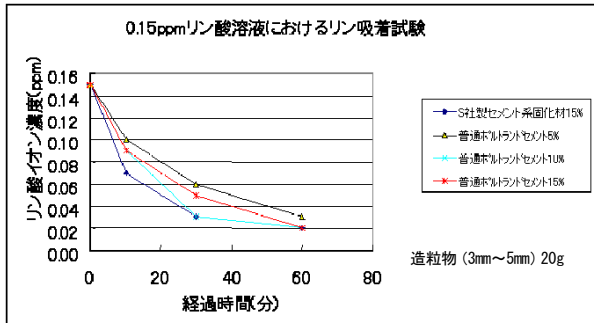
フライアッシュGにT社製普通ポルトランドセメント(以下「普通ポルトランドセメント」という)を5%、10%および15%添加した造粒物20gをリン酸イオン濃度0.15ppmに調整したリン酸水溶液1ℓに浸漬し、リン濃度の経時変化を測定した。

なお、造粒物の材令(造粒後の経過日数)による影響がないよう、材令は7日に固定した。

b. 試験結果

第8図に示すとおり、試験開始から30分までは、普通ポルトランドセメントの添加量

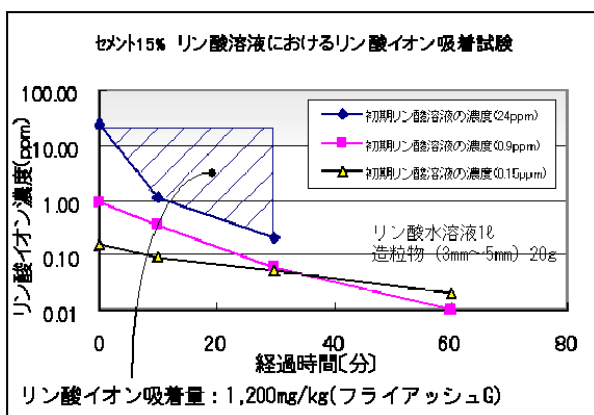
が多いほどリン吸着量が多い結果となっているが開始後 60 分では、リン吸着効果に、大差はなかった。また、フィールド試験で用いた S 社製セメント系固化材とは大きな差異は認められなかった。



第 8 図 普通ポルトランドセメントの添加量とリン吸着特性

(2) リン酸イオン濃度と吸着効果

河川、湖沼など、浄化対象水域のリン酸イオン濃度の違いによるフライアッシュ造粒物のリン吸着能力を明確にしておく必要がある。そこで、普通ポルトランドセメントを 15% 添加して造粒したフライアッシュ G 造粒物 20g を濃度の違うリン酸水溶液 1ℓ に浸漬・攪拌し、リン酸イオン濃度の経時変化を測定した。なお、固化物の材令は 7 日に固定した。その結果を第 9 図に示すが、リン酸イオン濃度が高いほどフライアッシュ造粒物へのリン吸着速度（リン濃度の低下幅）は大きく、富栄養化の進んでいる河川や、湖沼の方が初期効果が大きいことがわかった。



第 9 図 リン酸イオン濃度の違いによるリン吸着特性

(3) フライアッシュ造粒物の形状と吸着能力

5. (2)の結果から、皿型造粒機にて造粒したフ

ライアッシュ造粒物(球形)は 1kg あたり 1,200mg のリン酸イオンを吸着したことがわかった。これをフィールド試験で使用した、ドラム型造粒機によるフライアッシュ G 造粒物(角張った形状)のリン吸着量(1,700mg/kg)と比較した場合、フィールド試験と室内試験との違いはあるものの、リン吸着量に大差はなく、造粒機は安価な皿型を使用すればよいと考えられる。

(4) 水質浄化後のフライアッシュ造粒物の利用

a. 肥料としての利用

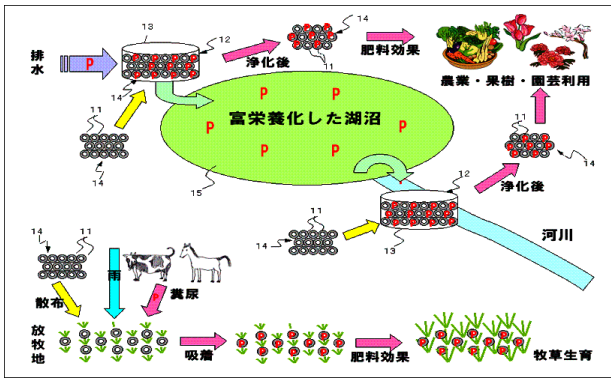
リン吸着後のフライアッシュ造粒物を肥料として利用する場合、手を加えることなくそのまま利用できるだけでなく、フライアッシュに多量に含まれるケイ酸成分も有効に利用できる。

第 10 図に示した循環利用モデルは、酪農排水による汚染が顕在化している米国フロリダ州エバーグレイズ大湿地帯上流の水質浄化策として、本研究に強く興味を示したフロリダ州政府関係者に提案したものである。

このモデルは二つの利用ケースを表している。一つ目は、牛や馬の排泄物に含まれるリンを牧場近くの河川でフライアッシュ造粒物にて吸着し、それを回収して植物の肥料として利用するケース、二つ目は、牧草地全体にフライアッシュ造粒物を散布することにより、動物の排泄物に含まれるリンが雨で流される際に直接フライアッシュ造粒物で吸着し、そのまま牧草の肥料として利用するという実用的なケースである。

リンを吸着したフライアッシュ造粒物の牧草への肥料効果について、石川県立大学で栽培試験を行った結果を第 11 図、第 12 図に示す。

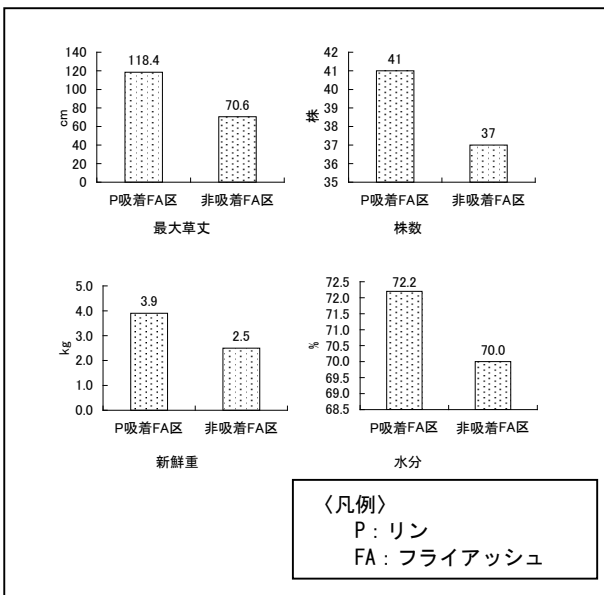
牧草の生育株数、草丈、草重量ともリン吸着フライアッシュ施用区が非吸着フライアッシュ施用区を大きく上回る結果となった。



第 10 図 リン吸着後のフライアッシュ造粒物を肥料として循環利用するモデル



第 11 図 牧草の生育状況



第 12 図 牧草への肥料効果確認結果

なお、肥料として利用する場合は、土壤汚染対策法の環境基準値を下回るフライアッ

シュを限定して利用する必要があるが、牧草だけでなく園芸資材や土木資材としての岩盤緑化基盤材の肥料等にも利用できることを考えれば、将来的に十分期待できるものとする。

b. 道路骨材への利用

すでに富山県内で実用化されているフライアッシュ固化物の道路下層路盤材等への利用が考えられる。この場合、吸着したリンを回収せずにそのまま道路骨材として利用しても良いが、昨今、肥料原料の高騰や枯渇が懸念されていることから、将来的には表面に集中的に吸着したリンを回収して肥料として再利用することも考えられる。

5. まとめ

フライアッシュのリン吸着能力とそのメカニズムを明らかにするとともに、水質浄化材として利用した後、肥料や道路骨材として再利用することを提案した。

今後は、実用化にあたり現在取り組んでいる pH 上昇を抑制する手法を確立した後、当材料の利用促進に向けて管内の関係各所に働きかけていく予定である。

なお、本研究は、独立行政法人産業技術総合研究所、東京工科大学との共同研究として実施したものである。