

石炭灰中規制対象物質溶出量の簡易迅速測定法開発

—湿式ボールミルを用いたフッ素・ホウ素溶出試験—

キーワード：石炭灰，フッ素，ホウ素，溶出試験，湿式ボールミル

報告書番号：V14004

背景

電気事業連合会の公表する2013年度石炭灰発生量は877万トン/年であり、今後も増加が見込まれるため、利用量拡大が急務である。土工材は主要用途の一つであるが、一般、JCOALガイドライン¹⁾は土工材の環境安全品質確保のため製品受渡時の検査において、5項目（ヒ素、セレン、クロム(VI)、フッ素、ホウ素)を必須とした。製品の歩留まり向上には、製品の原料に適した低溶出灰を発電所から選別出荷する必要がある。選別は溶出量あるいは含有量（溶出量と相関がある場合）を指標として実施する。当所は既にセレン、ヒ素、クロムを対象に蛍光X線による含有量測定法を開発し¹⁾、ホウ素含有量の測定技術も開発中である²⁾。フッ素については、脱硫石膏を対象に溶出工程を迅速化する方法³⁾を開発したが、石炭灰に対する適用性確認が必要である。

目的

フッ素の公定法溶出量²⁾を予測するため、当所のボール攪拌による溶出法³⁾の操作条件を改善し、精度を評価するとともに、ホウ素との同時測定への適用性を確認する。

主な成果

1. ボール攪拌による溶出工程に関する操作条件のパラメータ設計による改善

公定法の溶出量値（フッ素）に対する予測精度が最大になるように、品質工学のパラメータ設計手法³⁾を用いて溶出操作条件を改善した（図1, 2, 3）。直交表を用いた試験の結果、2 mm径のステンレス球40 gを使用し、回転数4000 rpmで30分攪拌溶出する条件が好適であり、公定法の溶出時間（6時間）は大幅に短縮可能なことがわかった。

2. 改善条件下での適用性と公定法値に対する推定精度の確認

国内発電所石炭灰22試料のフッ素溶出を対象に改善後の相関と予測値の精度を確認したところ、誤差は改善前の1/3に縮小した（相関の決定係数： $R^2=0.978$ ，検出限界値：0.13 mg/L，定量下限値：0.47 mg/L，図4）。ホウ素の精度も向上し（ $R^2=0.980$ ，図5），フッ素とホウ素を同じ操作条件下で予測可能であることが示された。

3. 既存の迅速溶出法との性能比較

提案法（改善後）と既存の迅速溶出手法である超音波処理（28 kHz, 10分）、水平振とう（200 rpm, 30分）、回転振とう（30 rpm, 30分）について共通試料を使用し、予測値の精度を比較した結果、提案法のフッ素予測値の標準誤差は既存法の1/2以下であり優れていた。ホウ素に関しても、既存法と同等以上の精度を確認した（図6）。

今後の展開

本法の実施例を積み重ねることにより、発電所や土工材メーカーでの採用を図る。



図1 ボール攪拌器

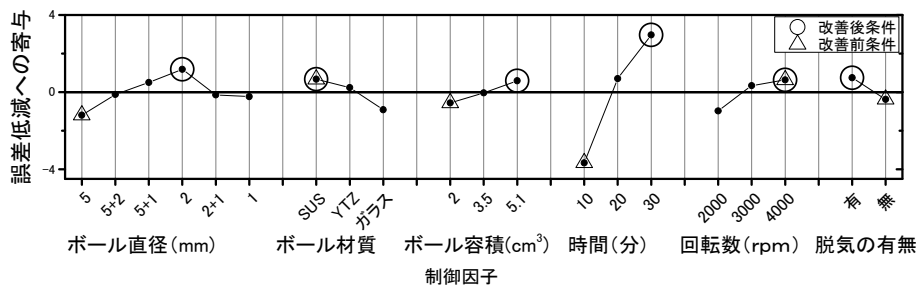


図2 パラメータ設計の実験結果の要因効果図

6つの制御因子における最適な水準の組み合わせ(○)を特定した(縦軸は品質工学におけるSN比(db), △はボール攪拌器の標準的攪拌条件(改善前), ○は改善後条件)。

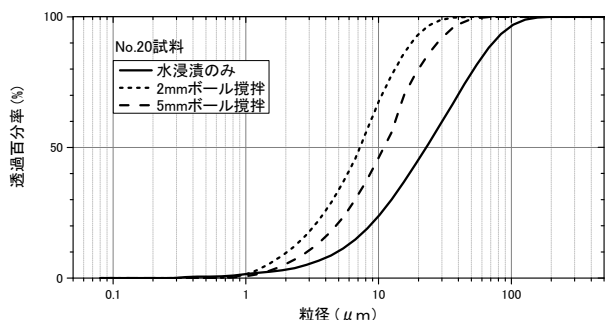


図3 ボール攪拌処理による石炭灰粒径分布の変化

2 mm径ボールは5 mm径ボールより粉砕能力が大きい(処理時間30分, 4000 rpm)。

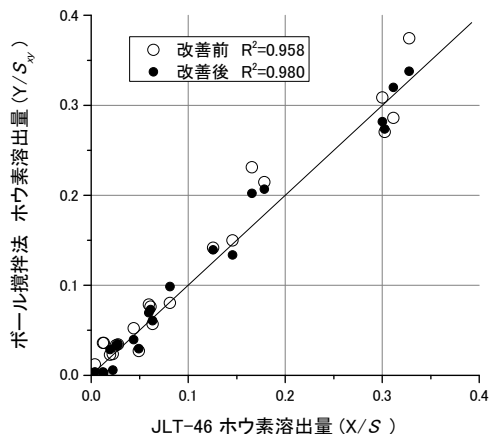


図5 公定法(JLT-46)とボール攪拌法予測値との相関の改善状況(ホウ素)

改善前後でホウ素の予測精度も向上した(試料数: 22)。

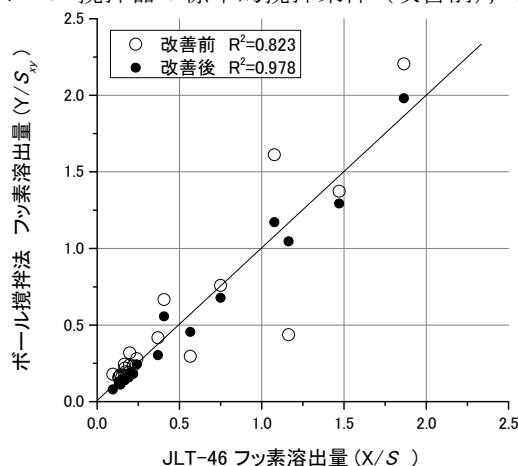


図4 公定法(JLT-46)とボール攪拌法予測値との相関の改善状況(フッ素)

(試料数 22, 軸のスケールは回帰式が Y=X に一致するように測定値を定数倍した値)

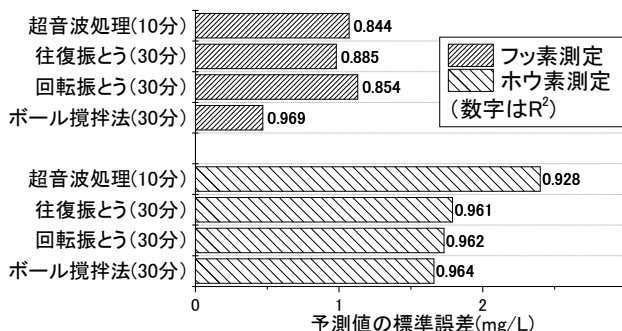


図6 ボール攪拌法・他種迅速法の標準誤差の比較

当所が提案するボール攪拌法は公定法値に対する誤差が小さい(同一試料10種の結果による比較)。

注1) 石炭エネルギーセンター(JCOAL)「石炭灰混合材料有効利用ガイドライン(震災復興資材編)」, 2014.03.

注2) 環境庁告示46号による方法(JLT-46)。

注3) 使用条件や環境条件に起因する機器の性能のバラツキや誤差を最小限にするための設計手法。

| | |
|---------|---|
| 関連研究報告書 | [1] V13023 「エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いた石炭灰中セレン, ヒ素, クロムの簡易・迅速定量」 [2] V14003 「中性子を用いる石炭灰中ホウ素の簡易・迅速定量法の開発(その1) -中性子ホウ素計の試作と石炭灰への適用性-」 [3] V13015 「脱硫石膏フッ素溶出量の簡易迅速定量法の開発(その2) -湿式ボールミルを用いた迅速溶出法の適用と評価-」 |
| 研究担当者 | 安池 慎治(環境科学研究所 環境化学領域) |
| 問い合わせ先 | 電力中央研究所 環境科学研究所 研究管理担当スタッフ Tel. 04-7182-1181(代) E-mail: esrl-rr-ml@criepi.denken.or.jp |

報告書の本冊(PDF版)は電中研ホームページ <http://criepi.denken.or.jp/> よりダウンロード可能です。

[非売品・無断転載を禁じる] ©2015 CRIEPI 平成27年6月発行