



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

Title	石炭中ホウ素の分布と化学形態に関する研究(本文(Fulltext))
Author(s)	桑原, 隆
Citation	[資源と素材 : 資源・素材学会誌] vol.[122] no.[10] p.[497]-[503]
Issue Date	2006-11-25
Rights	The Mining and Materials Processing Institute of Japan (社団法人資源・素材学会)
Version	出版社版 (publisher version) postprint
URL	http://repository.lib.gifu-u.ac.jp/handle/123456789/27260

この資料の著作権は、各資料の著者・学協会・出版社等に帰属します。



石炭中ホウ素の分布と化学形態に関する研究*

桑原 隆¹ 神原 信志² 守富 寛³

Study on Boron Distribution and Chemical Form in Coal

by Takashi KUWABARA^a, Shinji KAMBARA^b and Hiroshi MORITOMI^c

- a. Tokyo Electric Power Company, 4-1 Egasaki-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, Kanagawa 230-8510, Japan (Corresponding author: E-mail kuwabara.t@tepco.co.jp)
- b. Associate Professor, Gifu University, Graduate School of Engineering, ERES, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan
- c. Professor, Gifu University, Graduate School of Engineering, ERES, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

To clear chemical forms of boron in coals and its origin, specific gravity separation tests for 4 coal samples were performed, and the boron concentration in each sample was measured. The boron concentration in coal has a high positive correlation with the vitrinite content in coal. Other maceral, exinite containing a large amount of resinite, indicates extremely low boron concentration. It is found that the boron concentration in coal decreases with increase of resinite content. In minerals such as quartz, kaolinite, montmollironite, illite, dolomite, and calcite, illite contains the highest concentration of boron. However, the boron concentration of illite does not affect on that of coal, because illite content in coals is very little (below about 1%). Since the boron concentration in minerals is low, consequently, it is difficult to remove boron in coal by the deashing operation. The origin and the chemical form of boron are discussed. It is seemed that boron in coal is consisted by water-soluble compounds and water-insoluble compounds. As the water-soluble compound, it is estimated some compounds such as boric acid and borate originated from immersion of seawater or ground water and biogenic fixation by plants. The water-insoluble compounds will probably borosilicate originated from flowing into sedimentary layer with ground water or seawater

KEY WORDS: Coal, Trace Elements, Boron, Specific Gravity Separation, Maceral

1. 緒 言

近年、環境への社会的な関心の高まりを背景に石炭火力発電所から排出される微量物質が注目されている。石炭中には水銀などの重金属類をはじめとして様々な微量物質が含まれており、これらの一部は燃焼時に揮発して排ガスや排水とともに環境中に放出されたり、微粒子の表面に凝縮して石炭灰とともに排出されたりする。

実際の石炭火力発電所から排出される微量物質に関する研究や公表データは極めて少ないが、伊藤ら¹⁾が国内の石炭火力発電所における微量物質排出実態調査を行っている。これによると日本における微量物質の大気への排出量は欧米に比べて大幅に下

回っていることが報告されている。これは我が国の石炭火力発電所では世界的にも高度な環境対策を行っており、排煙処理設備として触媒脱硝装置、電気集塵装置、湿式脱硫装置を備えているものが多く、石炭中に含まれる微量物質がこれらの設備を通過することによって固体として除去されること、使用している石炭が比較的良質で微量物質含有量が少ないことが理由として考えられる。

一方、国内の環境規制の動向に注目すると、PRTR制度の導入、大気や水質における微量物質等新規規制項目の追加、土壌汚染に関連する法整備等の規制強化が進められている。水質汚濁防止法に新たに排出基準が追加された物質の一つにホウ素があり、既設及び新設の石炭火力発電所の排水処理設備からの排出基準として陸域で10mg/L、海域で230mg/Lという濃度で2002年1月から適用されている。現在、石炭火力発電所においては、排水中のホウ素濃度を監視し、この規制に対応しているが、近い将来規制強化が図られた場合には、何らかの抑制対策が必要となる。

我が国の一般炭消費量は年間1億トン(2003年度)に達しており、そのほとんどは海外から輸入されている。このうち電気事業における消費量は約8,300万トンを占めており、炭種も100炭種近くに及んでいる。電気事業者はこれらの炭種についてホウ素

* 2005年11月28日受付 2006年6月12日受理 平成17年度資源・素材学会秋季大会にて一部発表

1. 普通会员 東京電力株式会社 技術開発研究所 機械システム技術グループ
2. 博士(工学) 岐阜大学大学院助教授 大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻
3. 博士(工学) 岐阜大学大学院教授 大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻

【著者連絡先】FAX: 045-613-7899 (東京電力・桑原)

E-mail: kuwabara.t@tepco.co.jp

キーワード: 石炭, 微量元素, ホウ素, 比重分離, マセラル

Table 1 Results of the proximate, ultimate and boron analysis for 32 sample coals. IND:Indonesia, PRC:China, SAF: South Africa, AUS: Australia

Coal No.	Country	Proximate Analysis [%db]				Fuel ratio [-]	Ultimate Analysis [%daf]					Boron [mg/kg,db]
		Ash	V.M	F.C			C	H	N	S	O	
1	IDN	3.3	49.4	47.4	0.96	74.17	5.43	1.16	0.18	19.02	128	
2	IDN	2.2	49.1	48.7	0.99	74.95	4.23	1.10	0.05	19.67	78	
3	PRC	8.1	32.7	59.2	1.81	81.95	4.979	0.938	0.19	11.94	35	
4	PRC	19.8	36.9	43.3	1.17	76.33	4.00	1.69	0.75	17.22	245	
5	PRC	7.7	34.8	57.5	1.65	83.13	5.18	1.50	0.47	9.72	89	
6	PRC	10.3	32.5	57.3	1.76	82.89	5.16	1.48	0.57	9.90	60	
7	SAF	14.4	28.5	57.0	2.00	83.26	4.60	2.03	0.58	9.52	21	
8	SAF	13.5	27.6	58.9	2.14	82.20	4.53	2.04	0.63	10.61	22	
9	SAF	11.2	33.6	55.1	1.64	82.23	4.88	2.12	0.59	10.18	62	
10	SAF	11.0	34.2	54.8	1.60	81.82	5.06	2.02	0.60	10.50	44	
11	USA	9.5	40.0	50.5	1.26	78.26	5.30	1.47	0.46	14.52	84	
12	USA	7.1	42.9	50.0	1.16	81.64	5.77	1.49	0.15	10.95	85	
13	USA	7.8	42.2	50.0	1.18	82.10	5.85	1.49	0.98	9.59	48	
14	USA	8.7	38.7	52.6	1.36	80.91	5.35	1.61	0.72	11.40	76	
15	AUS	13.8	31.9	54.3	1.70	84.01	5.14	1.75	0.35	8.75	21	
16	AUS	11.6	34.3	54.1	1.58	83.07	5.36	1.91	0.29	9.37	42	
17	AUS	12.9	33.6	55.1	1.64	80.86	5.64	2.10	0.52	10.87	32	
18	AUS	9.2	37.6	53.2	1.42	82.75	5.58	2.06	0.60	9.01	16	
19	AUS	12.7	36.1	51.2	1.42	82.99	5.48	1.95	0.50	9.07	20	
20	AUS	16.8	33.8	49.4	1.46	82.35	5.53	1.99	0.59	9.54	17	
21	AUS	14.4	31.7	54.0	1.70	83.23	5.16	1.64	0.43	9.54	20	
22	AUS	13.7	31.2	55.1	1.76	84.03	5.04	1.87	0.58	8.48	15	
23	AUS	13.7	33.2	53.1	1.60	82.69	5.38	1.83	0.57	9.52	14	
24	AUS	12.3	33.2	54.5	1.64	81.8	4.83	1.84	0.69	10.83	21	
25	AUS	12.2	37.6	50.2	1.34	81.76	5.64	2.04	0.57	9.99	23	
26	AUS	9.1	34.6	56.3	1.63	82.78	5.38	1.70	0.45	9.68	13	
27	AUS	13.7	29.6	56.7	1.92	84.05	4.99	1.83	0.55	8.57	31	
28	AUS	8.8	28.8	62.5	2.17	82.18	4.04	1.76	0.35	11.68	35	
29	AUS	14.9	27.8	57.3	2.06	84.14	4.86	1.82	0.39	8.80	13	
30	AUS	11.0	35.6	53.4	1.50	82.01	5.24	2.19	0.73	9.84	38	
31	AUS	15.1	32.9	51.9	1.58	83.13	5.50	2.13	0.45	8.79	30	
32	AUS	14.7	31.4	53.9	1.72	83.40	5.14	2.04	0.63	8.79	17	

の排出挙動を事前に評価する必要がある。しかしながら、石炭燃焼プロセス中におけるホウ素の分配（石炭灰、脱硫生成物、排水、排煙への分配）に関する研究は少なく²⁻⁴⁾、その評価方法は未だ確立されていない。

本研究では、様々な炭種に適用できるホウ素分配挙動の評価法を開発するにあたり、まず出発物質である石炭中のホウ素の化学形態とその分布及びその由来を明らかにすることを目的とする。石炭中のホウ素の起源に関する研究については野村ら⁵⁾が数種類の石炭からホウ素を抽出し、その同位体比 (¹¹B/¹⁰B) を利用して海水あるいは陸水由来について検討している。また、小島ら⁶⁾は石炭の比重分離を行い、ホウ素が有機質と高い親和性を有していることを報告している。化学形態については石炭中の粘土鉱物であるイライト中にトルマリンとして存在することが報告されている⁷⁾。しかし、これらの研究ではホウ素の化学形態や由来と炭種との関連は議論されていない。本研究では 32 炭種のホウ素濃度を調べ、そのうち特徴のある 4 炭種の比重分離炭を作製して、ホウ素の濃度と石炭性状の関連を詳細に検討し、石炭中ホウ素の分布と化学形態について考察した。

2. 試料及び実験方法

2・1 石炭試料

まず、炭種によるホウ素濃度の違いとその特徴を調べるため、無水無灰ベースの炭素含有率 74 ~ 84%、燃料比 0.9 ~ 2.2 の範

Table 2 Results of the maceral analysis for specific gravity test sample coals.

Coal ID	Maceral Analysis [%]		
	Exinite	Vitrinite	Inertinite
IND1	3.2	92.6	4.2
PRC4	1.2	97.0	1.8
SAF7	0.8	42.4	56.8
AUS31	2.4	80.4	17.2

囲にある 5 カ国 32 炭種のホウ素濃度を分析した。

Table 1 にその分析結果を示す。この結果によるとホウ素濃度の範囲は 13mg/kg ~ 245mg/kg を示し、平均は 47mg/kg であった。産炭地別の平均値は豪州炭 23mg/kg、米国炭 73mg/kg、中国炭 107mg/kg、南アフリカ炭 37mg/kg、インドネシア炭 103mg/kg となり、米国炭、中国炭、インドネシア炭が比較的高い濃度を示し、豪州炭、南アフリカ炭が低い濃度を示した。

ホウ素の化学形態とその分布及びその由来を検討するため、比重分離用の石炭として、前述の 32 炭種の中から以下の理由を考慮して入手可能な 4 カ国の石炭を選定した。

石炭中ホウ素を比重分離により濃縮・高濃度化し、X 線回折によって直接的に化学形態を把握することと灰分のホウ素濃度分布への影響を調べることを考慮し、ホウ素濃度と灰分の最も高い中国炭 (No.4) を選定した。

炭化度のホウ素分布への影響を把握するために最も燃料比の小さいインドネシア炭 (No.1) と燃料比の大きい南アフリカ炭 (No.7) を選定した。また、産炭国を考慮してこれらの中間の燃料比を示す豪州炭 (No.31) を選定した。

4 種類の石炭を炭化度の視点でみるとインドネシア炭 (No.1) と中国炭 (No.4) は炭化度の低い石炭、これらに対して、南アフリカ炭 (No.7) と豪州炭 (No.31) は比較的高い炭化度の高い石炭ということができる。

Table 2 に、これら 4 炭種のマセラル分析値を示す。以降、インドネシア炭 (No.1) を IND1、中国炭 (No.4) を PRC4、南アフリカ炭 (No.7) を SAF7、豪州炭 (No.31) を AUS31 と記す。

石炭試料約 10kg を 5mm 以下に粗粉碎し、分析用の代表試料として約 500g を縮分、調製した。残りの試料を比重分離用の試料として 0.5mm の篩で篩分けし、0.5mm 以下と 0.5-5mm の試料に調製した。

2・2 比重分離試験

石炭中のホウ素が石炭のどの成分と親和性を有しているかを調べるため、比重分離試験を行った。比重分離試験は比重液によって特定の成分を濃縮する試験で、浮沈試験として JIS M 8801-1979 にその方法が規定されており、石炭中の有機質と鉱物質を分離するための可選性を把握する試験として行われている。また、比重分離は石炭有機質の特定の成分を分離、濃縮する目的でも行われる。

石炭中からのホウ素の溶出を避けるため、比重液は有機系の特級試薬を使用した。トルエン (密度 868kg/m³) 及び四塩化炭素 (密度 1598kg/m³) を使用して比重区分 1.2,1.3,1.4,1.5,1.6 の 5 種類の比重液を調製した。0.5mm 以下の試料と 0.5-5mm の試料を比重液で別々に比重分離し、同一比重区分の試料を混合して比重区分ごとの試料とした。回収された石炭重量をもとに比重区分ごとの歩留を求めた。

2・3 分析

石炭及び比重分離炭について工業分析、元素分析、ホウ素濃度

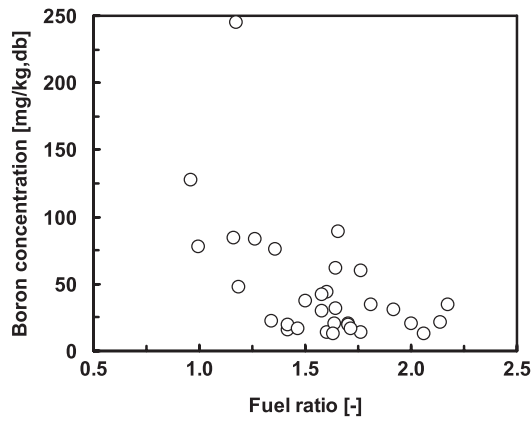


Fig.1 Correlation of boron concentration with fuel ratio.

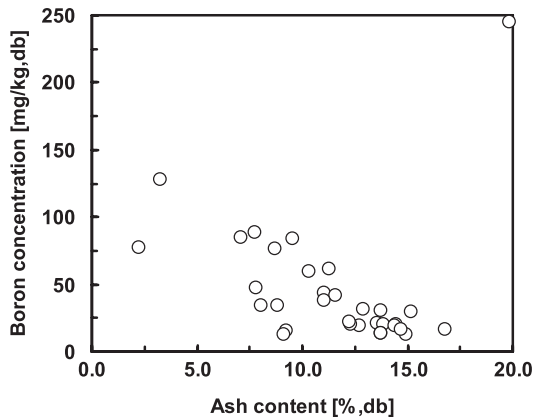


Fig.2 Correlation of boron concentration with ash content.

分析、マセラル分析、鉍物定性及び定量分析を実施した。

石炭の無機及び有機質の基礎的な指標を求めるために、工業分析（固有水分、灰分、揮発分、固定炭素）及び元素分析（炭素、水素、窒素、硫黄、酸素）を行った。

ホウ素濃度を求めるために、石炭と炭酸ナトリウムを混合して、空気雰囲気下、900℃でアルカリ溶融し、1Nの硝酸で溶解・純水希釈して水溶液とした。この溶液を適宜希釈し、ICP-MS（パーキンエルマー製 ELAN DRC II）を使用してホウ素を定量した。

石炭有機質の性状を把握するために、JIS M 8816-1979に基づき、マセラル分析を行った。マセラル分析は、石炭をフェノール樹脂に包埋してブリケットを作製し、光学顕微鏡（カールツァイス製 MPM400）を使用してハロゲン光及び水銀光蛍光励起フィルタを用いて油浸観察下で行った。分析値は、JIS M 8816-1979に規定されている11種類のマセラルの含有量を測定し、これらをエグジニットグループ、ビトリニットグループ及びイナーチニットグループに分類して石炭有機質基準の含有率として求めた。

石炭中に含まれる鉍物の種類とその含有率を求めるために、X線回折及びCCSEM（Computer Controlled Scanning Electron Microscope）分析⁸⁾による鉍物分析を行った。プラズマリアクター（ヤマト科学製 PR31）を使用して、200℃の低温酸素プラズマで比重分離炭を低温灰化し、残留した低温灰化灰（LTA: Low Temperature Ash）の重量から鉍物含有率を算出した。このLTAをX線回折装置（理学電機製 RINT2200）で測定して回折パターンを求め、鉍物種を同定した。また、鉍物種の含有率は、75μm以下に粉砕した微粉炭をカルナバックスに包埋してブリケットを作製し、

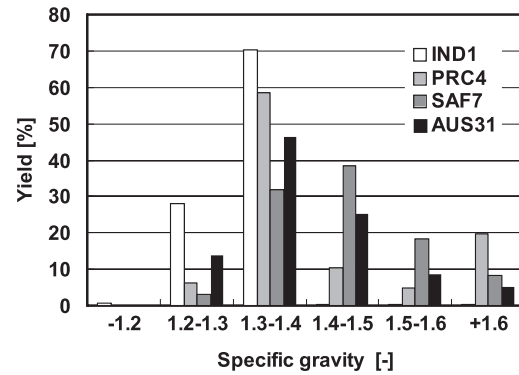


Fig.3 Yield of each specific gravity fraction.

CCSEM 分析用の SEM-EDS（SEM：日本電子製 JSM6400 / EDS：サーモエレクトロン製シリーズ II）を使用して、EDSによる元素分析パターンから鉍物を同定し、粒子解析することにより求めた。

3. 結 果

石炭性状とホウ素濃度の関係を考察し、石炭中ホウ素の由来を推定するために、石炭中ホウ素濃度、比重区分ごとの歩留、比重分離炭のホウ素濃度及び比重分離炭の鉍物含有率を測定した結果を以下に示す。

3・1 石炭中のホウ素濃度と石炭性状

Table 1 に示した 32 炭種の分析値からホウ素濃度と石炭性状との相関について検討した結果、ホウ素濃度は石炭有機質の特性を示す炭素含有率、燃料比、O/C 等と負の相関を示すことがわかった。Fig.1 に燃料比とホウ素濃度の関係を示す。この図より、燃料比が減少するほどホウ素濃度は高くなる傾向を示すことがわかる。無機質との相関として Fig.2 に灰分とホウ素濃度の関係を示す。一部の石炭を除くと灰分と負の相関を示すことがわかった。これらはホウ素濃度が石炭の有機質と関係があることを示しているものと考えられる。

3・2 比重分離炭とホウ素濃度分布

Fig.3 に比重区分ごとの歩留を示す。炭化度の低い IND1 と PRC4 は低比重区分 (1.2-1.4) に石炭が集中しているが、炭化度の高い SAF7 と AUS31 はそれらよりもやや高比重区分に石炭が集中している。

比重区分 -1.2 の歩留は 4 炭種とも 1% 以下で特に SAF7 と AUS31 が低い値を示している。

次に、比重区分ごとに石炭中のホウ素濃度を測定した。Fig.4 に比重区分ごとのホウ素濃度を示す。ホウ素の比重液への溶解の有無を検討するため、歩留とホウ素濃度から比重分離後のホウ素濃度を計算した結果、IND1 は 125mg/kg、PRC4 は 257mg/kg、SAF7 は 22mg/kg、AUS31 は 28mg/kg となった。PRC4 を除く 3 炭種についてはほぼ原炭と同程度の濃度を示したが、PRC4 については、原炭よりやや高い濃度を示した。また、比重分離に使用した比重液中のホウ素濃度を測定したところ、全ての炭種でその濃度は 0.2mg/L 以下であった。これらのことから比重液へのホウ素の溶解はほとんどないものと考えられる。

IND1 は比重の増加とともにホウ素濃度が高くなり、比重区分 1.3-1.4 で最も高い 134mg/kg を示すが、さらに比重が増加すると減少する傾向を示している。比重区分 -1.2 のホウ素濃度が 33mg/kg と極端に低い値を示している。PRC4 もまた比重区分 1.3-1.4 のホウ素濃度は 310mg/kg で最も高く、比重区分 -1.2 のホウ素濃

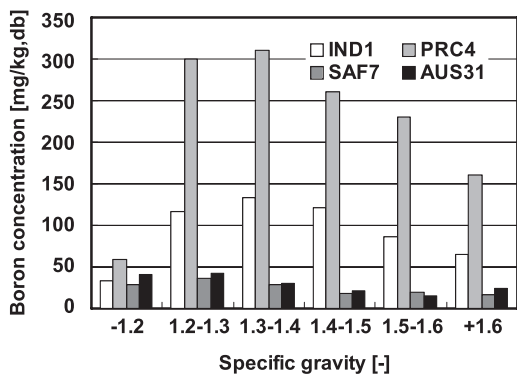


Fig.4 Boron concentration of each specific gravity fraction.

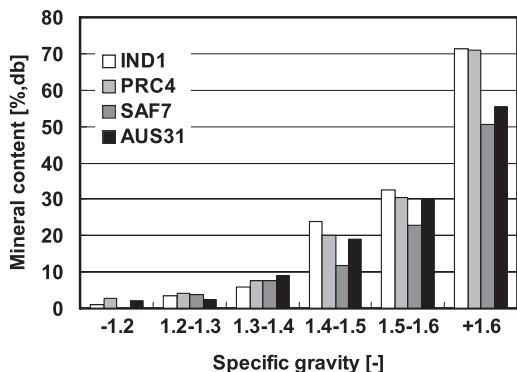


Fig.5 Mineral content of each specific gravity fraction.

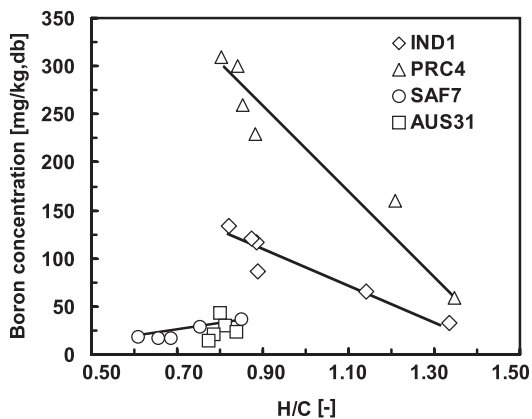


Fig.6 Correlation of boron concentration with H/C.

度はIND1と同様に極端に低い値を示している。SAF7は比重区分1.2-1.3のホウ素濃度が最も高い37mg/kgを示しているが、それより高い比重では低くなる傾向を示している。SAF7の比重区分-1.2のホウ素濃度はIND1及びPRC4の場合と異なり、他の比重区分のホウ素濃度に対して極端に低い値は示していない。AUS31はSAF7とほぼ同じ傾向を示している。

3・3 比重分離炭の鉱物含有率分布

次に比重区分ごとの鉱物含有率をFig.5に示す。ただし、SAF7の比重区分-1.2については石炭の回収量が少なかったため、鉱物含有率は測定していない。4炭種全てに共通して比重の増加にともない鉱物含有率が増加する傾向を示した。

これは鉱物質の方が石炭有機質より密度が高く、高比重側に濃縮するため、一般的な比重分離炭の鉱物分布と同様の傾向を示している。

Table 3 Results of the maceral analysis based on organic matter in coal.

Coal	Maceral group	Specific gravity fraction [-]					
		-1.2	1.2-1.3	1.3-1.4	1.4-1.5	1.5-1.6	+1.6
IND1	Exinite	82.4	2.0	3.2	0.4	0.4	0.4
	Vitrinite	15.6	88.0	91.6	89.6	90.6	96.4
PRC4	Exinite	86.4	4.0	2.0	3.6	3.2	0.0
	Vitrinite	13.2	93.6	96.8	93.2	91.2	92.0
SAF7	Exinite	-	4.8	2.0	2.4	0.4	0.8
	Vitrinite	-	87.2	68.4	24.4	14.4	15.2
AUS31	Exinite	-	8.0	29.6	73.2	85.2	84.0
	Vitrinite	1.2	3.2	3.2	2.4	2.0	1.6
AUS31	Exinite	84.0	92.0	83.2	64.0	44.0	48.8
	Vitrinite	14.8	4.8	13.6	33.6	54.0	49.6

4. 考 察

4・1 石炭性状とホウ素濃度の関係

ホウ素が石炭のどのような性質に親和性を有しているかを調べるため、各比重区分の分析値及びそれらから求められる指標とホウ素濃度との相関について検討した。

4・1・1 H/Cとホウ素濃度

石炭有機質の構造指数であるHとCの原子数比H/Cを元素分析から求め、これとホウ素濃度の関係をFig.6に示した。これによるとIND1及びPRC4のホウ素濃度はH/Cの増加にともない少なくなる傾向があり、負の相関を示している。これに対してSAF7はH/Cの増加にともない、やや増加する傾向があり、IND1及びPRC4とは異なる傾向を示している。AUS31は明確な相関が見られない。

炭化度の低いIND1とPRC4は、比重区分-1.2で灰分とホウ素濃度が極端に少なく、かつH/Cは非常に高い値(1.4)を示している。また、灰分の高い比重区分+1.6においてもH/Cが高い値(1.1-1.2)を示している。これらの結果として、H/Cとホウ素濃度の間に相関が見られたものと考えられる。H/Cと相関を有することは石炭有機質と何らかの関係を暗示していると考えられるが、H/Cという指標に含まれる炭素(C)と水素(H)の根源は、石炭有機質中のCとHの他に、石炭中の炭酸塩鉱物や含水鉱物中に含まれるCとHも考えられるため、観測されるH/Cが、必ずしも有機質の影響によるものとはいえない。特に鉱物質の多い比重区分+1.6においては、鉱物中のCとHがH/Cに影響を及ぼしている可能性がある。そこで、石炭有機質を選択的に分析できるマセラル分析値を指標としてホウ素濃度との相関について検討を試みた。

4・1・2 マセラルグループとホウ素濃度

4炭種のマセラル分析結果をTable3に示す。IND1及びPRC4では比重区分-1.2を除くと、どの比重区分でもビトリニット含有率が88%以上と極めて高く、比重による変化はあまりみられなかった。イナーチニット含有率は10%程度を示す比重区分もあるが、どの比重区分でもかなり低い値を示した。エグジニット含有率も低く、スポリニットとしてわずかに含有されているだけであった。ところが、比重区分-1.2ではエグジニットが極端に多くなり、そのマセラルが石炭質とは遊離したレジニットとして含有されていることがわかった。レジニットは直鎖系の炭化水素を主成分とする水素に富むマセラル⁹⁾であり、この比重区分でIND1と

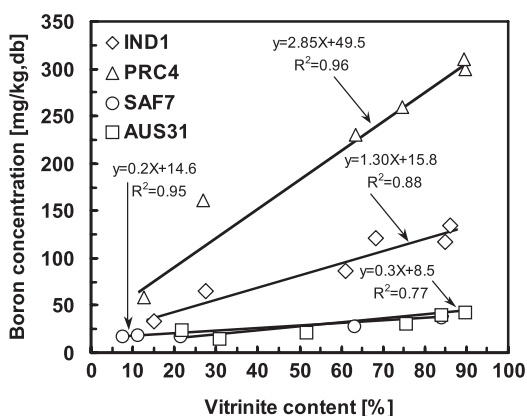


Fig.7 Correlation of boron concentration with vitrinite content.

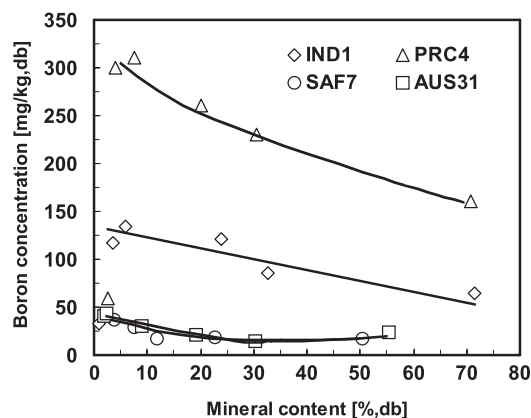


Fig.9 Correlation of boron concentration with mineral content.

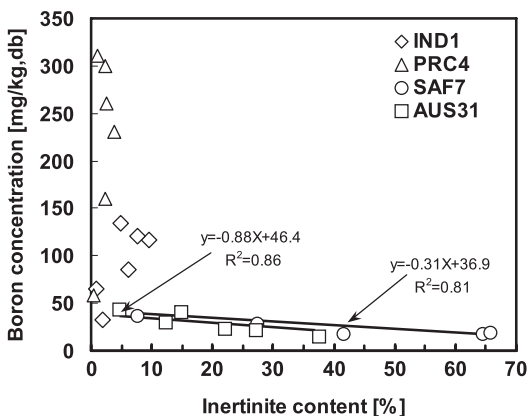


Fig.8 Correlation of boron concentration with inertinite content.

PRC4のH/Cが高い値を示すのは、この含有率が高いためであると考えられる。SAF7については比重区分-1.2の石炭の回収量が極めて低く、マセラル分析用のブリケットを作製することができなかったため、マセラル分析は行っていないが、ビトリニット含有率は高比重になるに従って減少し、それとは逆にイナーチニットの含有率が増加する傾向を示した。AUS31についてもSAF7と同様の傾向がみられた。

マセラルとホウ素濃度との相関について検討するためには石炭有機質基準のマセラル分析値をホウ素濃度の基準と同じ石炭基準に換算する必要がある。そこで鉱物含有率を使用してマセラル分析値を石炭基準に換算した。以下に換算式の一例を示す。

$$C_{E1} = C_{E0} \left(1 - \frac{C_M}{100}\right) \quad (\%)$$

ここで、 C_{E1} を石炭基準エグジニット含有率、 C_{E0} を石炭有機質基準エグジニット含有率、 C_M を石炭基準鉱物含有率とする。他のマセラルについても同様の換算を行った。

この結果をもとに3つのマセラルグループとホウ素濃度の関係について検討した。Fig.7にビトリニット含有率とホウ素濃度の関係を示すとともに一次の相関式と R^2 値を示す。この図から4炭種全てについてビトリニットとホウ素濃度の間に高い正の相関があることがわかった。これより、ホウ素はビトリニットと親和性を有していることが明らかになった。

エグジニット含有率とホウ素濃度の相関についても検討したが、どの石炭にも明確な相関は見られなかった。しかし、IND1とPRC4の比重区分-1.2ではエグジニット含有率が他の比重区分

に比べて80%程度と極端に高く、かつ鉱物含有率が数%と低いことからエグジニットの増加がホウ素濃度の低下に影響を与えているものと考えられる。

この比重区分のエグジニットはほとんどがレジニットであることから、ここでレジニットのホウ素濃度を調べてみた。レジニットは植物組織の中で最も分解され難い樹脂質¹⁰⁾に由来するマセラルであるが、そのモデル物質として、植物樹脂の化石である2種類の琥珀(千万年前)と現存する植物樹脂である3種類の樹脂のホウ素濃度を測定してみた。この結果から琥珀中のホウ素濃度は4mg/kg～8mg/kg、現存植物樹脂中のホウ素濃度は2mg/kg～5mg/kgとかなり濃度が低いことがわかった。すなわち、レジニットがホウ素濃度の低下に影響を与えていると考えられる。

同様にイナーチニット含有率とホウ素濃度の関係についても検討した。イナーチニット含有率とホウ素濃度の関係をFig.8に示す。この結果から比較的炭化度の高いSAF7及びAUS31では負の相関がみられた。これはイナーチニット含有率がホウ素濃度の低下に影響を与えていることを示している。これに対して炭化度の低いIND1及びPRC4ではほとんど相関がみられず、これらの石炭ではイナーチニット含有率のホウ素濃度への影響は少ないものと考えられる。この理由を明らかにするためには、さらに炭化度の異なる炭種のマセラルとホウ素濃度の相関について検討する必要はあるが、ビトリニットとイナーチニットのホウ素濃度の差が炭化度によって異なる可能性があることを示しているものと考えられる。

4・1・3 鉱物とホウ素濃度 鉱物含有率とホウ素濃度の関係をFig.9に示す。IND1では鉱物含有率が5.9%まで増加するとホウ素濃度が増加し、それ以上では鉱物含有率の増加に伴い、徐々に減少する傾向を示している。鉱物含有率は比重の増加にともない、単調に増加することが鉱物含有率の分布からわかっている。従って鉱物含有率の各点の序列は比重区分の序列と同じで、左側の点は比重区分-1.2の値を示していることになるが、この点を除くとホウ素含有率と鉱物含有率にはほぼ負の相関があることが分かる。PRC4についても鉱物含有率は異なるもののIND1と同様の傾向にある。SAF7とAUS31については鉱物含有率の増加にともない、ホウ素濃度が減少する傾向を示しており、負の相関がみられるが、50%を超える鉱物含有率ではやや増加している。これらのことから鉱物含有率とホウ素濃度の関係は負の相関にあるということができ、鉱物はホウ素含有率の低下に影響を与えていると考えられる。言い換えると、灰分中のホウ素濃度が低いため、比重分離によって灰分を除去しても石炭中のホウ素濃度が低下しないことを示している。すなわち、ホウ素は脱灰によ

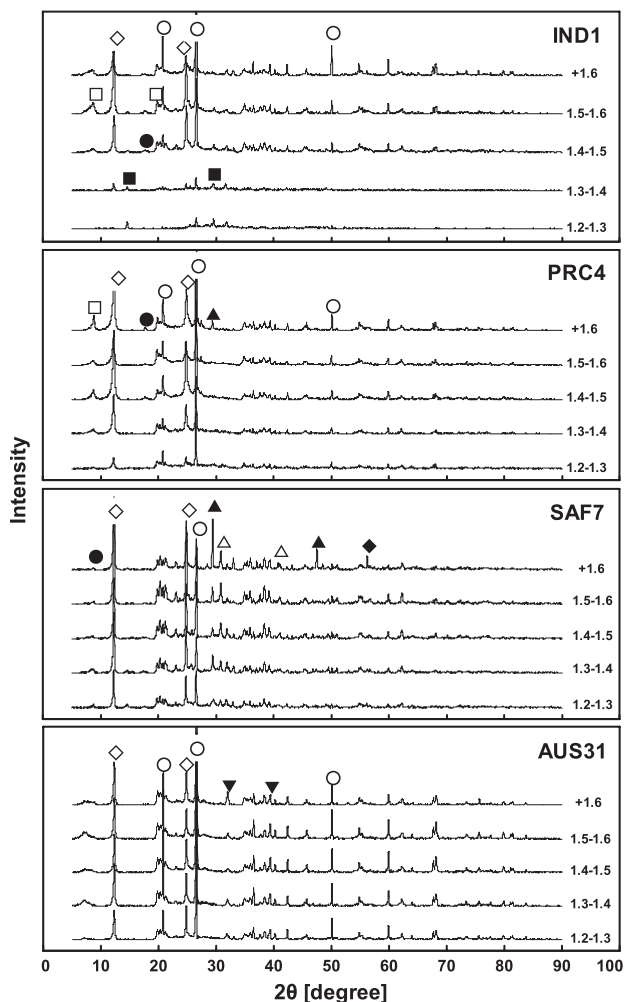


Fig.10 XRD patterns of low temperature ash.
 ○:Quartz, ◇:Kaolinite, □:Montmorillonite, △:Dolomite
 ●:Illite, ◆:Pyrite, ■:Bassanite, ▲:Calcite, ▼:Siderite

る除去が難しい元素といえる。

比重区分-1.2を除く、比重区分ごとの低温灰化灰のX線回折パターンをFig.10に示す。これをもとに含有される鉱物の定性を行った。4炭種に確認された鉱物は、珪酸塩のクォーツ、粘土鉱物のカオリナイト、モンモリロナイト、イライト、硫酸塩のバサナイト、炭酸塩のカルサイト、ドロマイト、シデライト、硫化物のパイライトでいずれの石炭及び比重区分からもホウ素を含む鉱物は同定できなかった。

石炭中に含まれる鉱物のホウ素濃度を推定するため、天然鉱物のクォーツ、カオリナイト、イライト、モンモリロナイト、ドロマイト及びカルサイト中のホウ素濃度を測定した。この結果からイライト中のホウ素濃度が190mg/kgで最も高く、それ以外の鉱物中のホウ素濃度は2mg/kg～14mg/kg以下であることがわかった。ホウ素濃度が最も高いイライトの含有率をCCSEM分析で測定したが、その含有率は、どの石炭の鉱物についても1%以下で、イライト中のホウ素濃度の影響はほとんどないものと考えられる。これより、鉱物中に含有されるホウ素が、石炭中ホウ素濃度に与える影響は極めて低いものと推定される。

以上の結果からホウ素濃度の増加に影響を与える因子としてはビトリニットグループの含有率、逆にホウ素濃度の低下に影響を与える因子としてはエグジニットグループのレジニット及び鉱物の含有率、炭化度の高い石炭においてはイナーチニットグループ

であることがわかった。

4・2 石炭中ホウ素の起源と化学形態

以上の結果をもとに石炭中のホウ素がビトリニットに親和性を有する理由について考察してみる。

石炭中のホウ素がどのような形態で取り込まれたかについて考えてみると以下の3種類に分類できる。

- ①植物がその生命活動を通して取り込んだもの
- ②植物が遺骸となって堆積後、陸水や海水の浸漬により取り込まれたもの
- ③堆積層に鉱物として混入したもの

①については純粹に植物を起源とするホウ素ということができる。②については植物が死滅してその後、堆積層ができ、陸水や海水中に含まれるホウ素が堆積層に残留したホウ素ということができる。また、①及び②については水溶性のホウ素化合物として取り込まれると考えられる。③については土砂などと一緒の堆積層に流れ込み、最初から鉱物として混入したホウ素ということができる。

①の可能性について検討するためには植物の進化に言及する必要がある。石炭は、陸生植物または沼沢植物が数千万年から数億年もの長い年月を経て石炭化し、生成した炭素質に富む可燃性の固体である。植物化石に関する研究¹¹⁻¹³⁾によると、その根源となった植物には種々の変遷があったこと、石炭層が形成される時代によって繁茂した植物の種類が異なっていたことなどが分かっているものの、古代の植物に関してホウ素を取り込む機能があったか否かについては現状確認できていない。

ホウ素は現代の植物において必須元素として知られており、植物の育成に関わる重要な機能を有している。植物中のホウ素の存在形態や機能については様々な研究¹⁴⁻¹⁷⁾がされており、その大部分が細胞壁に存在し、多糖類とエステル結合して非水溶性のラムノグラクツロナンII(RGII)ホウ素二量体として固定化されていることや細胞壁を安定化する機能を有することが分かっている。また、植物中のホウ素の濃度は種類によって異なるが、数mg/kgから数十mg/kg含まれており、これが欠乏すると正常な生長が妨げられることが分かっている。

植物がいつこのような機能を獲得したかについては解明されていないが、現在の針葉樹やシダ植物をはじめとする多くの維管束植物でRGIIが確認されている。

これらの植物の祖先は石炭が形成された時代には既に出現しており、石炭の根源植物であることが確認されている¹⁸⁻¹⁹⁾。これらの植物が現在に至るまでに様々な進化を遂げていることはいうまでもないが、ホウ素が植物の正常な生長に関わる基本的な役割を果たしていることを考えると、当時の植物も現在の植物と同様にホウ素を要求していた可能性が高いのではないかと推測される。

今回の研究結果からホウ素のビトリニットへの親和性が明らかになったが、このマセラルグループが植物の木質部に由来し、細胞壁を有する植物組織を根源としていることを考慮するとビトリニットに親和性を有し、高濃度で存在することは当時の植物がホウ素を取り込んでいたことを証明する一因とも考えられ、これが残留して石炭中のホウ素化合物の一部を形成した可能性も考えられる。

一方、②に関しては石炭の生成過程において堆積層が土壌や岩石から供給される水溶性のホウ素を取り込んだものと理解できる。ホウ素濃度と石炭の堆積環境に関する研究は石炭岩石学の分野で多くなされており、これらの研究では石炭中のホウ素濃度は石炭が陸水及び海水の浸漬を受けたか否かを示す指標となり得る

ことや、陸水及び海水の浸漬が石炭にホウ素を富化する二次的な要因となることを報告している²⁰⁾。

植物が生命活動で取り込むホウ素と陸水及び海水由来のホウ素を区別することは、どちらも水溶性のホウ酸やホウ酸イオンを根源としていることから難しいが、根源が同じであることから石炭中のホウ素化合物の形態は類似しているものと考えられる。石炭中に水溶性ホウ素化合物が存在するか否かを確かめるために、比重分離炭の原炭についてホウ素の溶出試験を行った。比重分離炭を150 μ m以下に微粉碎し、石炭濃度0.5%で4時間純水による溶出を行った結果、ホウ素溶出率は、IND1で38%、PRC4で53%、SAF7で18%、AUS31で4%となり、全ての石炭でホウ素の溶出が認められた。石炭中に存在する全ての水溶性ホウ素化合物が溶出したか否かは不明であるが、少なくともその存在が確認できた。これらの水溶性のホウ素化合物は、根源となるホウ酸やホウ酸イオンが石炭化作用にともない熱や圧力の作用を受けて生成したものと考えられ、その化学形態としてはホウ酸石(H₃BO₃)、メタホウ酸(HBO₂)、無水ホウ酸(B₂O₃)やホウ砂などのホウ酸塩と推定される。

③については既に鉱物として生成したホウ素化合物が陸水や海水とともに堆積層に混入したものと考えられ、非水溶性の形態であると推測される。ホウ素の天然鉱物としてはホウ酸塩やホウ珪酸塩として数十種類確認されており、石炭中には粘土鉱物であるイライト中に非水溶性のトルマリンとして存在していることが確認されている。また、石炭におけるホウ素濃度に占める割合は数%程度であることが報告されている²⁰⁾。今回の試験ではトルマリンを直接確認することはできなかったが、鉱物分析によりイライトの存在が確認されていることからトルマリンとして存在するものと推定される。

石炭中にはイライトの他にも珪酸塩、硫化鉄、炭酸塩などが含まれているが、前述のようにこれらの鉱物中のホウ素濃度は10mg/kg程度であることから、石炭中のホウ素濃度に占める鉱物由来のホウ素の割合は低いと考えられる。

以上の考察から、石炭中のホウ素は一部が水溶性のホウ素化合物として存在し、その根源は植物あるいは堆積中の陸水や海水の堆積層への浸漬に由来すると推定される。

5. 結 言

4炭種の石炭を比重分離し、それぞれの比重区分のホウ素濃度

を測定してホウ素濃度の分布と石炭性状との相関について検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) ホウ素濃度とビトリニット含有率は、高い正の相関を示した。一方、炭化度の高い石炭においてホウ素濃度とイナーチニット含有率は、負の相関を示した。また、ホウ素含有率と鉱物含有率は、負の相関を示した。
- (2) レジニットを多く含むエグジニットのホウ素濃度は極めて低い。エグジニットを構成するレジニットのホウ素濃度をモデル物質のホウ素濃度を用いて推定したところ、ホウ素濃度は極端に低い値を示した。エグジニット含有率の増加により、石炭中のホウ素濃度は減少する。
- (3) 鉱物の成分であるクォーツ、カオリナイト、イライト、モンモリロナイト、ドロマイト及びカルサイト中のホウ素濃度はイライトのみが高い。しかし、石炭中鉱物のイライト含有率は1%程度であり、イライト中ホウ素濃度が石炭中ホウ素濃度に及ぼす影響は極めて小さい。
- (4) 鉱物中のホウ素濃度は低いため、脱灰により石炭中のホウ素を除去することは困難である。
- (5) 石炭中ホウ素の起源と化学形態を考察した。石炭中には、水溶性のホウ素化合物が存在し、その根源は植物あるいは陸水や海水の堆積層への浸漬に由来すると推定される。

References

- 1) S. Ito, T. Yokoyama and K. Asakura: CRIEPI Report, No. W02002 (2002).
- 2) S. Kambara, T. Yamaura, T. Teramae, M. Sindo, Y. Ikoma, K. Taniguchi and M. Nagano: Proc. 4th UK Meeting on Coal Research and Its Applications, (2002), pp. 7.
- 3) S. Kambara and T. Teramae: Proc. Coal Sci. Conf. **38**(2001), pp. 203-206.
- 4) T. Kuwabara, K. Kambara and H. Moritomi: Proc. Coal Sci. Conf. Japan, **41**(Kiryu, Japan, 2004), pp. 49-50.
- 5) M. Nomura, Y. Fuji and M. Okamoto: Shitsuryobunseki, **38**(1990), 95-100.
- 6) T. Kojima and T. Furusawa: Nenryo kyokai-shi, **65**(1986), 143-149.
- 7) B. F. Bohor and H. J. Gluscoter: J. Sediment. Petrol., **43**(1973), 945-956.
- 8) Y. Ninomiya, T. Mizuno, T. Kuwabara, Y. Oki and T. Yamashita: Proc. Coal Sci. Conf. Japan, **36**(1999), pp. 11-14.
- 9) J. C. Crelling and M. A. Kruge: Int. J. Coal Geol., **37**(1998), 55-71.
- 10) H. Kimura, S. Hujii: *Sekitankagaku to Kogyo*, (Sankyo syuppan, Tokyo, 1983)pp.35-41.
- 11) H. Nishida: Iden, **51**(1997), No.11, 22-27.
- 12) H. Nishida, M. Manabe: Iden-bessastu, **12**(2000), 174-183.
- 13) H. Nishida: Japanese Scientific Monthly, **12**(2001), 1142-1144.
- 14) E. Takahashi: kagaku-to-seibutsu Japan, **23**(1985), 330-336.
- 15) T. Matoh, K. Ishigaki, K. Ohno and J. Azuma: Plant Cell Physiol., **34**(1993), 639-642.
- 16) T. Matoh: kagaku-to-seibutsu Japan, **35**(1997), 864-869.
- 17) T. Ishii and T. Matsunaga: Mokuzai Gakkaishi Japan, **49**(2003), 153-160.
- 18) Sandra J. Todd, Henry Hansen: Proc. Electric Furnace Conf. **53**(1995), pp.3-13.
- 19) H. Nishida: Urban Green Tech., **35**(1999), 3.
- 20) F. Goodarzi and D. J. Swaine: Geol. Surv. Can., **471**(1994), pp.79.