

No.65 微粉炭燃焼フライアッシュ溶出液の pH に及ぼす炭種の影響

(岐阜大工)○(学) 遠藤 倫子, (岐阜大院)(正) 神原 信志*,
(正) 隈部 和弘, (正) 守富 寛

Effect of coal types on pH of leachates from coal fly ashes

○Michiko ENDO, Shinji KAMBARA

Kazuhiro KUMABE, Hiroshi MORITOMI (Gifu University, ERES)

SYNOPSIS

Arsenic content in fly ashes and its leaching characteristics has been investigated for various coal types to control arsenic concentration in waste water from landfill leachates. It was found that arsenic leaching characteristics was strongly affected by pH of the leachate. Relation between ash composition and pH of its leachate was studied to estimate arsenic leaching characteristics. The fly ash samples were corrected from an ESP in a large scale pulverized coal combustion process. Ash composition was strongly changed in coal types. The B/A ratio was employed as an index to evaluate pH of the leachate.

1. 緒言

石炭は微量ながら As, Se, B などの有害元素を含有し、石炭利用プロセスにおいては、気相(排ガス)、固相(フライアッシュや石膏)、液相(脱硫排水)に分配され、その一部は環境中に排出される。石炭火力発電プロセスで発生するフライアッシュは、その大部分が電気集塵機で集塵され、セメント製造などへの有効利用または管理型埋立処理が行われる。管理型埋立処理場においては、フライアッシュから溶出する様々な化学成分の流出を抑制するため、今後なんらかの積極的な対策が求められるようになってくるものと予想される。

我々はこれまで、微粉炭燃焼フライアッシュから溶出する微量元素の特性を調べてきた^{1,2)}。その結果、微量元素の溶出量は、溶媒 pH によって大きく変化し、溶媒 pH の増加によって溶出量が増加するタイプと溶媒 pH の減少によって溶出量が増加するタイプの2タイプに分類できることを明らかにした。

周知のとおり、微粉炭火力発電プラントでは多種類の炭種が使用されており、それらのフライアッシュがどのような微量元素溶出特性をもつのか、事前に判断することは環境管理上、重要である。

本研究では、様々な炭種のフライアッシュ (FA) の溶出液 pH を調べ、微量元素溶出特性との関連を定量的に明らかにすることを目的としている。ここでは、微粉炭火力発電プラントの低低温電気集塵器

で収集された 11 炭種のフライアッシュについて、環告 13 号試験に準拠した溶出試験を行った。炭種別および集塵室別の溶出液の pH および溶出試験前後の灰組成を調べ、溶出液 pH を決定する因子について検討した。

2. 実験方法および試料

2.1 試料

Table 1 に試料性状の一例を示す。フライアッシュを採取した電気集塵器は上流側から順に合計 3 室の集塵室があり、それぞれ 1S, 2S, 3S と呼ぶことにする。1S ではフライアッシュ総量の約 85wt% が集塵され、2S, 3S ではそれぞれ約 10%, 約 5% が集塵される。

フライアッシュの平均粒径は、1S から 3S に向かって小さくなる。Table 1 でその組成変化を見ると、ほとんどの成分で変化は少ないが、Fe と Ca は 1S から 3S に向かって少なくなる傾向が見られる。

2.2 溶出試験方法

試料 1.0 g 前後を入れた栓付き試験管に、蒸留水 10 ml を加え、200 rpm, 30 分間、振とう機にかけた。溶出試験後の試料は、減圧ろ過器で回収し、組成分析のために 107°C で乾燥した。

14 炭種の 1S, 2S, 3S のフライアッシュについて溶出試験を行ない、溶出液の pH を測定した。また溶出前後の灰組成を XRF により分析した。

○ XRF 2/27/20
○ XRF 2/27/20
○ XRF 2/27/20

国研
小川組
27/2/20

Table1 原炭性状とフライアッシュの性状

サンプル名		原炭	灰1S	灰2S	灰3S
全水分	wt%	ar	8.5		
HGI		a.d	61		
発熱量	kcal/kg	a.d	6790		
工業水分	wt%	a.d	2.6	0.1	0.1
業分析					
灰分	wt%	a.d	15.0		
揮発分	wt%	a.d	26.4		
分析					
固定炭素	wt%	a.d	56.0		
燃料比	—	—	2.12		
未燃分	wt%	d.b		2.00	3.25
元素分析					
炭素	wt%	d.a.f	84.37		
水素	wt%	d.a.f	5.12		
窒素	wt%	d.a.f	1.91		
燃焼性硫黄	wt%	d.a.f	0.33		
酸素	wt%	d.a.f	8.27		
全硫黄	wt%	d.b	0.33	0.04	0.07
灰中硫黄	wt%	—	0.34	0.00	0.00
ポタン指数	—	a.d	1		
灰溶融温度					
酸化	軟化点	°C	—	>1500	
融点	°C	—	>1500		
溶流点	°C	—	>1500		
還元	軟化点	°C	—	>1500	
融点	°C	—	>1500		
溶流点	°C	—	>1500		
灰組成					
SiO ₂	wt%	—	47.09	47.98	48.05
Al ₂ O ₃	wt%	—	32.31	33.46	33.62
TiO ₂	wt%	—	1.61	1.61	1.61
Fe ₂ O ₃	wt%	—	4.14	4.53	4.14
CaO	wt%	—	2.88	3.54	3.06
MgO	wt%	—	0.86	0.88	0.86
Na ₂ O	wt%	—	0.36	0.34	0.36
K ₂ O	wt%	—	0.98	0.93	0.99
P ₂ O ₅	wt%	—	1.14	1.10	1.25
MnO	wt%	—	0.03	0.03	0.02
V ₂ O ₅	wt%	—	0.04	0.04	0.04
SO ₃	wt%	—	0.84	0.01	0.01
算術平均径	μm	—	37.9	28.9	18.2
ガウ-径 (Dp32)	μm	—	5.9	4.2	3.0
溶出水pH		—	11.3	11.0	9.7

3. 結果および考察

3.1 集塵室別 B/A 比の変化

Fig.1に、11炭種のフライアッシュについて1S, 2S, 3SのB/A比の変化を示す。B/A比は、灰成分のうち塩基性成分と酸性成分の比を意味し、Table 1に示した灰組成を用いて次式で計算した。

$$B/A = \frac{(CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)}$$

多くの炭種で1Sから3Sに向かってB/A比は小さくなった。Fig. 2には1Sのフライアッシュの粒径

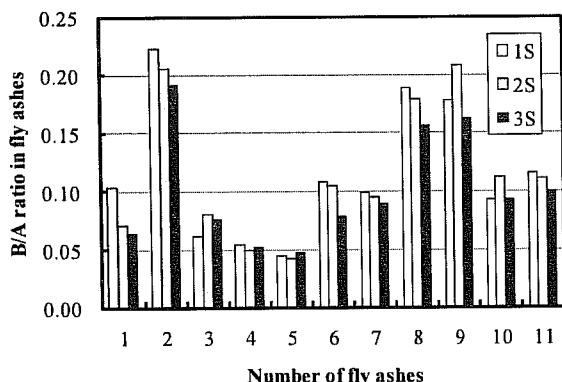


Fig. 1 Variation in B/A ratio for different fly ashes collected at 1S, 2S, and 3S.

分布を示すが、Fig. 1と対比して考察すると、フライアッシュとして最もメジャーな粒径粒子(10 μm前後)に塩基性成分が存在することを予想させる。尚、微量元素の含有量および溶出量は1Sから3Sに向かって増加する²⁾。

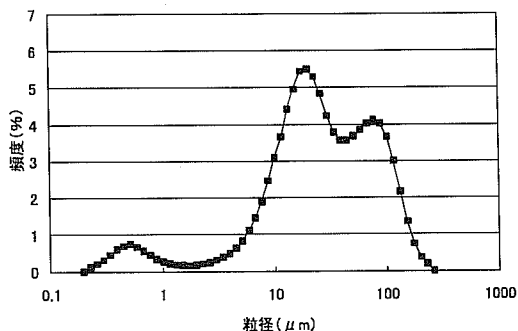


Fig. 2 Particle size distribution of fly ash (1S).

3.2 B/A 比と溶出水 pH の関係

Fig. 3は11炭種すべてについて、B/A比と溶出水pHの関係プロットした図である。明らかにB/A比が低い炭種ほどpHが低くなる傾向が見られるが、同じB/A比でも1Sと3SではpHは大きく異なることがわかる。これは、3Sのフライアッシュには硫酸成分(Table 1ではSO₃)が多く付着するためと考えられる。

また、1Sから3Sに向かってB/A比とpHの係にばらつきが大きくなることから、pHに影響を及ぼす因子として、粒径の影響も考えられる。今後、溶出水pHに及ぼすフライアッシュ性状の影響を定量的に明らかにする予定である。

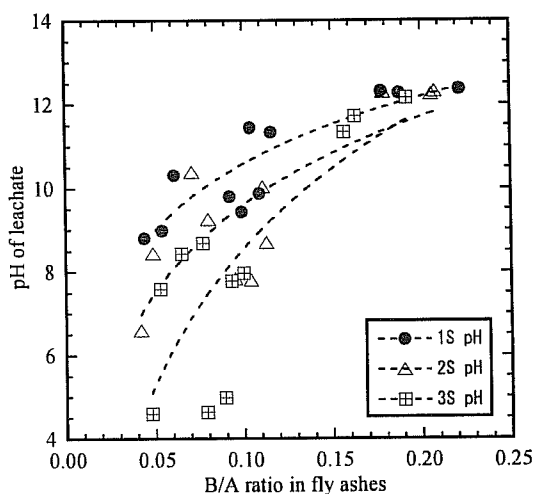


Fig.3 Relation between B/A ratio and pH.

参考文献 1) A. Iwashita et al., *Fuel* **84**, 479-485 (2005). 2) A. Takeyama et al, 第46回石炭学会議講演論文集 No.48 (2008).

Tel&Fax:058-293-2581 E-mail:kambara@gifu-u.ac.jp