

20. 石炭中ホウ素の分布と化学形態

(東京電力株) ○ 桑原 隆
(岐阜大学) 神原信志 守富 寛

Study on boron distribution and chemical form in coal

○ Takashi KUWABARA (Tokyo Electric Power Company)
Shinji KAMBARA, Hiroshi MORITOMI (Gifu University)

SYNOPSIS: The partitioning behavior of boron in pulverized coal combustion is investigated to estimate boron concentration in waste water from power station. The specific gravity separation test for 4 coals and leaching test for 10 coals were performed to investigate boron distribution and chemical form in coal. Boron concentration in coal had an affinity to vitrinite in coal, because boron concentration had positive correlation with vitrinite content. On the other hand, boron concentration had negative correlation with inerinite and mineral content in coal. Boron concentration of specific gravity fraction including high reginite content showed extremely low value. Boron concentration in coal decreases with increase of reginite content Boron exists in coal as water-soluble and water-insoluble chemical compounds.

1. 緒言

近年、国内の水質環境規制が強化されたことにより、ホウ素が新たな規制項目として追加された。これによって石炭を使用するにあたってはこれらを含む微量元素に関する事前評価についても実施する必要性が生じてきている。しかし、燃焼中のホウ素の挙動に関する研究¹⁾はあまりなされておらず、評価法が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分布、化学形態及びその由来を明らかにすることを目的として石炭の比重分離と溶出試験を行い、ホウ素と石炭性状との相関及び形態分析によるホウ素の化学形態について検討したのでこの結果について報告する。

2. 試料及び実験方法

2.1 試料

実験に使用した石炭はインドネシア炭 2 炭種(A, B)、中国炭 3 炭種(C, D, E)、南アフリカ炭 2 炭種(F, G)、豪州炭 3 炭種(H, I, J)の合計 10 炭種で性状を表-1 に示した。燃料比の範囲は 0.96 から 2.16 でホウ素の濃度の範囲は 13ppm から 245ppm である。

2.2 比重分離試験及び溶出試験

比重分離試験は JIS M 8801 に準拠し、4 炭種(A, C, F, H)について実施した。ホウ素の溶出を避けるため、比重液は有機系の特級試薬(トルエン、四塩化炭素)を使用して 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別の試料とした。

溶出試験は、10 炭種全ての石炭について純水を使用して

表-1 石炭性状

Coal	Proximate Analysis [% ,db]			Fuel ratio [-]	Ultimate Analysis [% ,daf]					B [mg/kg,db]	Maceral Analysis [%]		
	Ash	V.M	F.C		C	H	N	S	O		Exinite	Vitrinite	Inertinite
A	3.3	49.4	47.4	0.96	74.17	5.43	1.16	0.18	19.02	128	3.2	92.6	4.2
B	2.2	49.1	48.7	0.99	72.66	5.45	1.04	0.12	20.71	78	1.2	96.0	2.8
C	19.8	36.9	43.3	1.17	74.77	5.37	1.75	0.66	17.15	245	1.2	97.0	1.8
D	7.7	34.8	57.5	1.65	83.13	5.18	1.50	0.47	9.72	92	3.2	59.6	37.2
E	10.3	32.5	57.3	1.76	82.89	5.16	1.48	0.57	9.90	65	5.6	48.0	46.4
F	14.4	28.5	57.0	2.00	83.13	5.50	2.13	0.45	8.79	21	0.8	42.4	56.8
G	13.5	27.6	58.9	2.14	83.26	4.60	2.03	0.58	9.52	31	1.0	34.6	64.4
H	15.1	32.9	51.9	1.58	83.13	5.50	2.13	0.45	8.79	30	2.4	80.4	17.2
I	11.5	28.0	60.5	2.16	83.62	4.88	1.77	0.94	8.79	13	1.2	52.4	46.4
J	14.7	31.4	53.9	1.72	83.40	5.14	2.04	0.63	8.79	17	2.4	58.4	39.2

4時間実施し、ホウ素溶出率を求めた。

4炭種の比重分離炭について工業分析、元素分析、ホウ素濃度分析、マセラル分析、鉱物定性及び定量分析を実施した。また、比重分離炭の一部についてはNMR分析を実施した。溶出試験後の石炭については、ホウ素濃度分析を実施した。

3. 結果及び考察

3.1 ホウ素濃度分布

図1に比重区分とホウ素濃度の関係を示す。A炭及びC炭は比重の増加とともにホウ素濃度が高くなり、さらに比重が増加すると減少する傾向を示している。また、比重区分-1.2のホウ素濃度が極端に低い値を示している。G炭は比重区分1.2-1.3のホウ素濃度が最も高い値を示しているが、それより高い比重では低くなる傾向を示している。H炭はG炭とほぼ同じ傾向を示している。

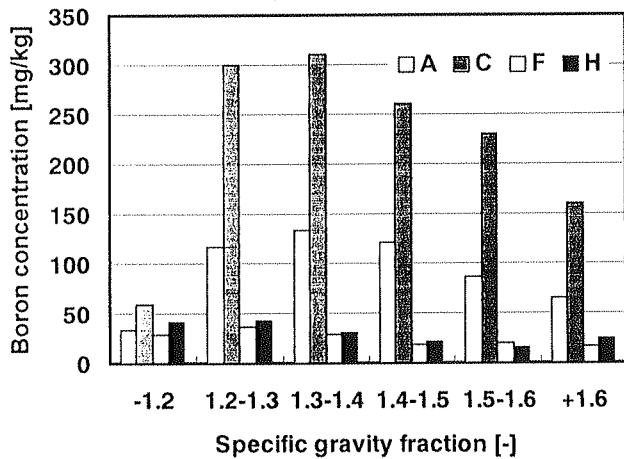


図-1 比重分離炭のホウ素濃度分布

3.2 石炭性状とホウ素濃度の関係

図2にビトリニット含有率とホウ素濃度の関係を示す。この結果から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。これはホウ素の結合形態は不明であるが、ビトリニットと親和性を有し、高濃度で含まれていることを示している。

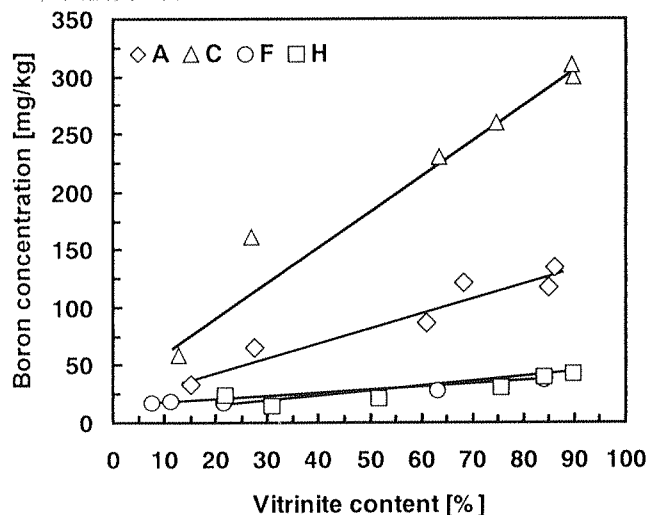


図-2 ビトリニット含有率とホウ素濃度の関係

エグジニット含有率とホウ素濃度には、明確な相関は見られなかった。しかし、A炭とC炭の比重区分-1.2ではエグジニット含有率が80%程度でこれはほとんどがレジニットであった。従って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。

鉱物含有率とホウ素濃度の関係では低鉱物含有率の範囲を除くと負の相関があり、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。

3.3 石炭のホウ素溶出率

図3に10炭種のホウ素溶出率を示す。全ての石炭でホウ素の溶出が認められ、その範囲は3%から52%であった。水溶性のホウ素化合物としてはホウ酸石やホウ酸塩鉱物があり、石炭中にもこのこれらの化学形態で含まれているものと考えられる。

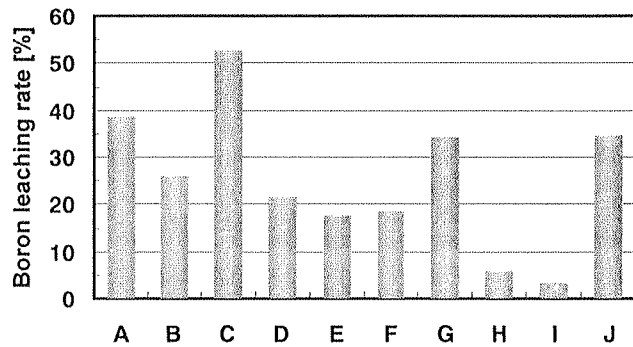


図-3 ホウ素溶出率

3.4 ホウ素の形態分析

図4に比重分離炭(C炭1.2-1.3)とそのLTAの¹¹B-NMR分析結果を示す。比重分離炭とそのLTAではNMRスペクトルが異なっており、低温灰化で形態が変化する。

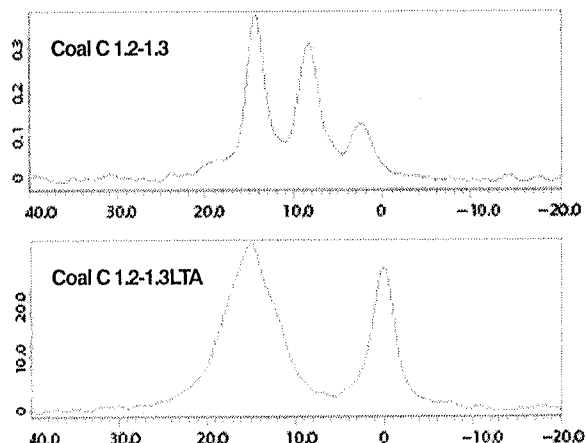


図-4 ¹¹B-NMR分析結果

4. 結言

ホウ素はビトリニットに親和性を有し、石炭中には水溶性と非水溶性の化学形態で存在する。

参考文献

- 1) S. Kambara et al., Proc. of 4th UK Meeting on Coal Research and Its Applications, 7, 2002.