

25. フライアッシュ中ホウ素の化学結合形態の解明

(岐阜大院)○(学)吉田文, (正)神原信志*, (正)守富寛, (東電開発研)(正)桑原隆

Elucidation of chemical uniting form of boron in flyash

○ Aya TOSHIDA, Shinji KAMBARA, Hiroshi MORITOMI (Gifu University, ERES)
Takashi KUWABARA(Tokyo electric power company, development laboratory)

SYNOPSIS

Boron spectra for two fly ashes were measured by XPS to understand partitioning of boron in pulverized coal combustion processes. Boron functionalities were found as 185 eV and 188 eV peaks which are soluble and insoluble compounds, respectively. XPS measurements of fly ashes before and after leaching test, and observation of boron devolatilization by solid atomic absorption spectroscopy suggested that 185 eV mean H_3BO_3 and another peak is AlB_2 .

1. 緒言

石炭には様々な元素が含まれており、それらは排ガス、フライアッシュ (FA)、排水として環境に放出される。これらの元素には人体や環境に有害なものも含まれる。しかしながら、それらの分配・排出挙動とそのメカニズムおよびそれに及ぼす炭種の影響は明らかになっておらず、微量元素の排出について定量的に把握するまでに至っていない。本研究では、石炭燃焼プロセスにおける環境負荷評価と低減対策を開発することを目的としている。

本報では、近年水質汚濁防止法改正により規制が開始されたホウ素に着目する。ホウ素が FA へ凝縮するメカニズムを明らかにするため、FA に存在するホウ素の化学結合形態を溶出試験、XPS 分析、化学平衡計算、固体原子吸光分析から検討した。

2. 試料および分析方法

微粉炭燃焼プロセスにおいて、瀝青炭 2 炭種を空気比 1.2 で各々燃焼させたときに得られた FA を試料とした。原炭および FA の性状を Table 1 に示す。瀝青炭の原炭中 B 含有量は、一般に 20-140 mg/kg の範囲にあるが、この 2 炭種の B 含有量は比較的高い。また、FA 中 B 含有量は、燃焼後に凝縮し 500mg/kg 以上もの高い濃度となっている。

本報では、まず XPS 分析により 2 種の FA(a, b) 表面のホウ素スペクトル (B 1s) を得た。次に、ホウ素の化学結合形態を明らかにするために溶出試験を行い、溶出試験後の B 1s スペクトルの変化を観察した。尚、ホウ素化学結合形態を同定するために 13 種のホウ素モデル物質について B 1s スペクトル

を得て、ピーク位置や半値幅を確認した。

Table 1 Properties of raw coals and its fly ashes

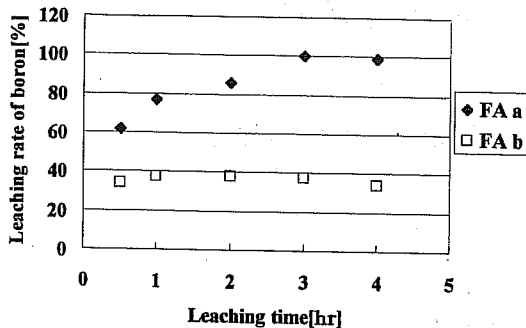
Coal		a	b	
Proximate Analysis	Moisture	2.7	6.2	
	Ash	8.1	7.6	
	Volatiles	35.1	30.7	
	Fixed Carbon	54.1	55.6	
Ultimate Analysis	C	84.44	76.50	
	H	5.09	5.87	
	N	1.75	1.90	
	S	0.30	0.76	
	O	8.42	14.97	
Content of boron in coal		mg/kg	86	145
Content of boron in FlyAsh		mg/kg	584	540

3. 結果および考察

3.1 ホウ素の溶出挙動

溶出試験は、環告 13 号 (産廃溶出基準) の試験方法を参考に、純水 800ml に FA 試料を 4.0g 入れ、振とう機を用いて行なった。溶出試験時間は、0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 h に変化させた。各々の溶出試験後の試料は、ろ過・乾燥後、ICP によりホウ素含有量を測定、溶出率を算出した。

Fig.1 に溶出試験時間に対する B 溶出率の変化を示す。FA(a)は徐々に B が溶出し、3 時間で溶出率 100% に達する。一方、FA(b)は溶出時間 1.0 h で 40% の B が溶出するが、その後の変化は見られない。これより、FA に存在する B 形態は、溶出しやすいものとそうでないものが存在することが推定される。



酸(H_3BO_3)という形態であると推定できる。

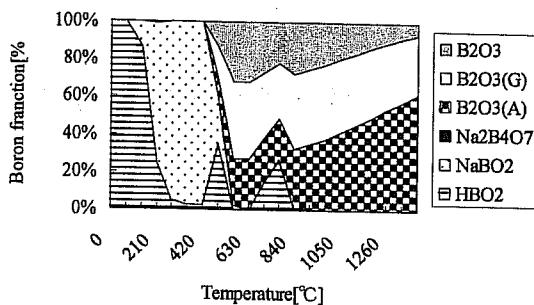


Fig.1 Variation of B leaching rate for FA(a) and FA(b)

3.2 溶出前後の B 1s スペクトルの変化

溶出試験前後の FA について、XPS により B 1s の測定を行なった。Fig.2 には、溶出試験前の FA(b) の B 1s スペクトルを示す。また、Fig.3 には、溶出 4h 後(溶出率 38%)の B スペクトルを示す。Fig.2 において、191 eV 付近のメインピークは B ではなく磷 (P) である。すなわち、B 形態は 185 eV および 188 eV の 2 つに観測された。溶出試験後 (Fig.3) は、185 eV のピークが消失し、188eV のピークのみ観測される。これより、185 eV のピークは水溶性の B 化合物、188eV のピークは非水溶性の B 化合物であると推定された。B 化合物モデル物質の測定結果から、非水溶性 B はホウ化アルミニウム(AlB_2)と同定された。水溶性 B はホウ酸と推定されるが、ホウ酸は高真空下で揮発し XPS 測定は不可能であるため、同定には至らなかった。

Fig.4 Equilibrium calculation for boron compounds

3.3 ホウ素の揮発化挙動

水溶性 B がホウ酸であることを確認するために、グラフイトファーネスを備えた固体原子吸光分析装置を用い、灰化温度をパラメーターとし、B の揮発化挙動を観察した。Fig.5 に灰化温度に対する B の吸光度の変化を示す。1000°C から 1400°C までは吸光度が徐々に減少し、B 化合物が揮発していることがわかる。また 1500°C から 1800°C においては、いったん B の揮発が止まっている。その後 1800°C 以上になると再び B が揮発し始めていることがわかる。

ホウ酸(H_3BO_3)の揮発温度は 1200°C であるが、Fig.5 における 1000°C から 1400°C までの B 揮発化挙動とほぼ一致する。したがって水溶性 B はほぼホウ酸であると考えられる。

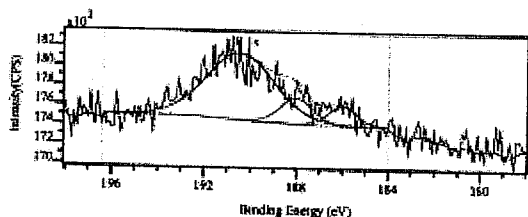


Fig.2 B 1s spectra of FA(b)

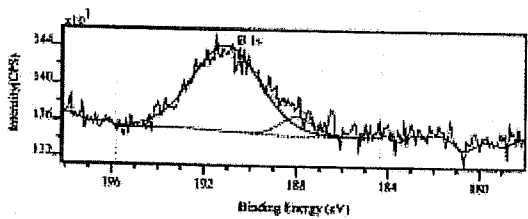


Fig.3 B 1s spectra for FA(b) after leaching

3.3 化学平衡計算

185 eV のピークをもつ水溶性 B の化学形態について検討するため、HSC Chemistry 5.0 を用いて微粉炭燃焼場での化学平衡計算を行なった。考慮した化合物は 595 種の B 化合物である。

計算結果を Fig. 4 に示した。これより、FA が集塵される低低温 EP の温度 (80°C) では、容易に溶出するメタホウ酸(HBO_2)あるいは H_2O を含んだホウ

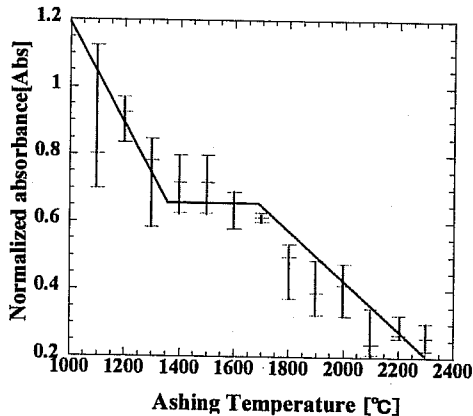


Fig.5 Observations of boron devolatilization behavior by flame atomic absorption spectrometer. 結論

2 種の FA(a), (b) について溶出試験前後の B 1s スペクトルを XPS により測定した。FA の B 化学形態は、185 eV の水溶性 B および 188 eV の非水溶性 B の 2 つが確認された。モデル物質の XPS 測定により、非水溶性 B はホウ化アルミニウム(AlB_2)と同定された。化学平衡計算および固体原子吸光を用いた揮発化実験より、水溶性 B はホウ酸(H_3BO_3)と推定された。

¹Tel & FAX : 058-293-3341 E-mail : kambara@cc.gifu-u.ac.jp