

学位論文

石炭燃焼プラントにおける微量元素の分配挙動と
石炭灰からの溶出挙動解明

Clarification of partitioning behavior of trace elements in coal
combustion plant and their elution behavior from coal ash

鹿児島大学大学院 理工学研究科 物質生産科学専攻

2018年3月

古園 拓也

目次

第1章 緒論

1.1 序言

1.2 本研究の背景

1.2.1 我が国の一次エネルギー供給における石炭の位置付け

1.2.2 石炭利用上の課題

1.2.3 石炭利用プロセスにおける微量元素の規制（国内）

1.2.4 石炭利用プロセスにおける微量元素の規制（海外）

1.2.5 微量元素に関する課題

1.3 微量元素挙動に関する既往の研究

1.3.1 燃焼に伴う微量元素揮発挙動

1.3.2 石炭灰への微量元素吸着挙動

1.3.3 石炭灰からの微量元素溶出挙動

1.4 本研究の目的

<本章における参考文献>

第2章 石炭燃焼プラントにおけるセレンの分配挙動解明

2.1 はじめに

2.2 実験方法

2.2.1 石炭試料

2.2.2 乱流燃焼試験炉

2.2.3 固相中及び気相中セレンのサンプリングと分析

2.2.4 燃焼灰の粒径分布と灰中未燃分の測定

2.3 結果および考察

2.3.1 燃焼排ガス中の固相中、気相中セレンのサンプリング

2.3.2 気相中セレンの粒子への移行に対する排ガス温度、石炭性状の影響

2.3.3 気相中セレンの粒子への移行に対する灰中未燃分の影響

2.4 結言

<本章における参考文献>

第 3 章 石炭灰中の微量元素分析法最適化と石炭灰中微粒子への微量元素濃縮挙動の検討

3.1 はじめに

3.2 実験方法

3.2.1 石炭灰試料

3.2.2 乱流燃焼試験炉

3.2.3 カスケードインパクターによる微粒子の採取

3.2.4 測定装置

3.2.5 前処理方法

3.3 結果および考察

3.3.1 CFA 中のセレン、ホウ素前処理における HF の必要性検討

3.3.2 CFA 中のホウ素測定における HF 添加量の検討

3.3.3 微粒子中のホウ素前処理における最適条件の考察と、微粒子中への微量元素濃縮挙動に関する検討

3.4 結言

<本章における参考文献>

第4章 石炭灰からのセレン等微量元素溶出とエージング効果の検証

4.1 はじめに

4.2 実験方法

4.2.1 石炭灰試料

4.2.2 エージング処理

4.2.3 溶出試験

4.2.4 X線回折分析 (XRD)

4.2.5 熱重量分析

4.3 結果および考察

4.3.1 CFAからの微量元素溶出挙動の検討

4.3.2 エージングプロセスによるCFAからの微量元素溶出低減

4.3.3 XRDとTGによるエトリンガイトの分析、間接定量

4.3.4 セレンの溶出低減に関する影響因子の検討

4.4 結言

<本章における参考文献>

第5章 総括

謝辞

第1章 緒論

1.1 序言

石炭は埋蔵量が豊富であり、産炭国の地域偏在性が小さく、供給安定性に優れ、他の化石燃料に比べて価格が安いことから、将来にわたって重要なエネルギー源として位置付けられている。我が国の一次エネルギー供給構成を見ると、石炭は1995年の16.8%から徐々に比率が上がっており、2000年で18.5%、2005年で20.8%、2010年で22.5%、2015年度で25.9%を占めるに至っており[1]、近年の原油価格の高騰や原子力発電の安全性に対する社会的関心の高まりを受けて、その重要性が再認識されている。

長期エネルギー需給見通し小委員会は、2015年度中に6回(2015年1月30日から計11回)開催し、7月16日に報告書を取りまとめた。これを受けて、同日、経済産業省として、長期エネルギー需給見通し(エネルギーミックス)を決定した。

これは徹底した省エネとともに、一次エネルギー供給は各燃料の特性に応じて、適切な割合で使用するものである。これは、石炭、原子力に排他的な海外諸国とは異なる構造となっている。これは、日本独自のエネルギー環境(化石燃料のほぼすべてを輸入に頼っている)によるものであると考えられる。

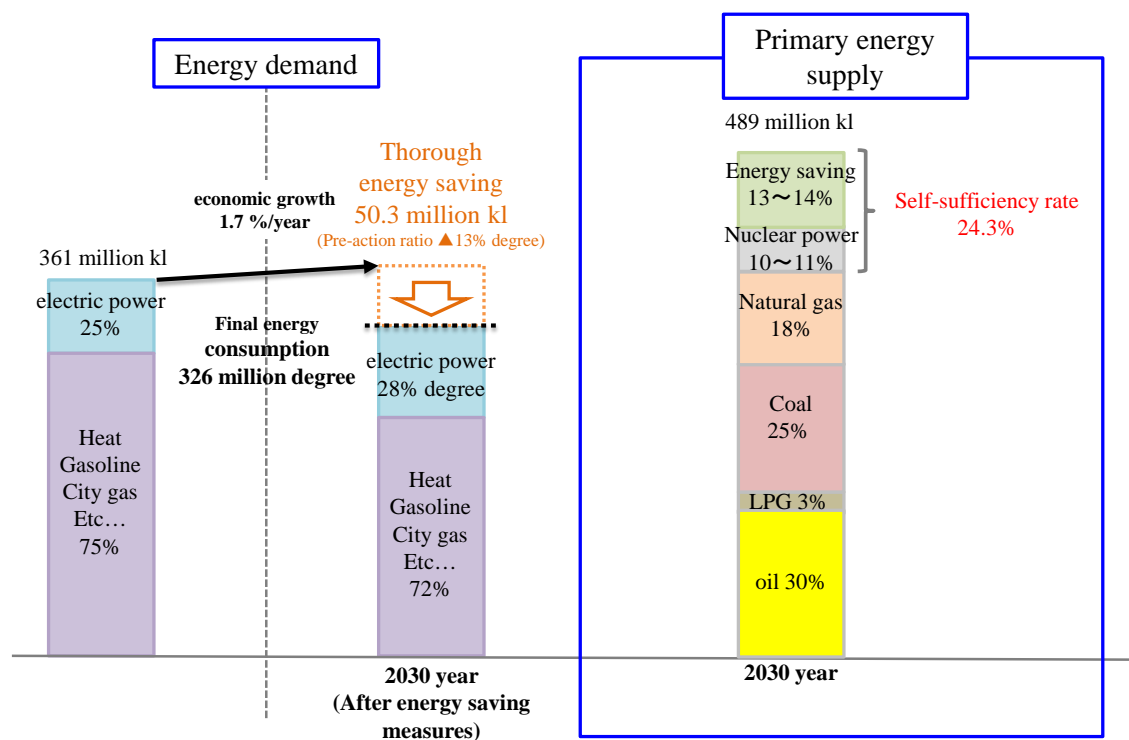


Fig.1-1 Prospect of primary energy supply and demand structure in JFY2030. [1]

しかし、石炭は燃焼時における単位発熱量あたりの二酸化炭素(CO₂)排出量が他の化石燃料と比較して大きい。窒素分、硫黄分を多く含むために窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物(SO_x)などの環境汚染物質の排出量が多い。また、灰分が10～20%程度含まれることから、燃焼灰の処理や有効利用が必要となる。そこで、より高効率で環境に調和した石炭利用の促進を図るため、クリーン・コール・テクノロジー(CCT)の開発が推進されている。

1.2 本研究の背景

1.2.1 我が国の一次エネルギー供給における石炭の位置付け

平成26年4月に閣議決定されたエネルギー基本計画[2]において、火力について以下のような位置づけが示されている。

- ・天然ガス・・・ミドル電源の中心的役割を担う今後役割を拡大していく重要なエネルギー源。
- ・石油・・・運輸・民生部門を支える資源・原料として重要な役割を果たす一方、ピーク電源としても一定の機能を担う、今後とも活用していく重要なエネルギー源。
- ・LPガス・・・ミドル電源として活用可能であり、平時のみならず緊急時にも貢献できる分散型のクリーンなガス体のエネルギー源。

このうち石炭は、“温室効果ガスの排出量が多いという問題があるが、地政学的リスクが化石燃料の中で最も低く、熱量当たりの単価も化石燃料の中で最も安いことから、安定供給性や経済性に優れた重要なベースロード電源の燃料として再評価されており、高効率石炭火力発電の有効利用等により環境負荷を低減しつつ活用していくエネルギー源である。”とされている。政策の方向性としては、老朽火力発電所のリプレースや新增設による利用可能な最新技術の導入を促進することに加え、発電効率を大きく向上させることで発電量当たりの温室効果ガス排出量を抜本的に下げるための技術(IGCC など)等の開発をさらに進める。こうした高効率化技術等を国内のみならず海外でも導入を推進していくことにより、地球全体で環境負荷の低減と両立した形で利用していく必要があるとされている。

1.2.2 石炭利用上の課題

前述のように日本における石炭利用上の課題としては、環境負荷の高さが挙げられる。日本の石炭需要は引き続き堅調であると考えられるが、一方で世界の石炭需要は東南アジアをはじめとする新興国を中心に増加する。そうなった場合、安定調達、権益確保の困難性が増大するリスクがある(例:資源メジャーによる寡占化、資源ナショナリズムの台頭、自然災害、ストライキのほか、炭鉱深部化、採掘条件の悪化等)。これらの課題解決には、新たな調達先や低品位炭の活用などが必要と考えられる。

また、環境負荷の高さについては、特に CO₂ 排出の問題が挙げられる。日本における石炭による CO₂ 排出割合は、34% (2012 年度) を占める。日本の石炭火力発電は世界最高効率であるが、LNG 火力発電に比べおよそ2倍程度の CO₂ を排出する。そのため、石炭火力発電の利用にあたっては、更なる効率化と CO₂ の処理・利用が求められる。これらの手段としては、効率向上、CCS (Carbon Capture and Storage)、バイオマス混焼等が考えられる。効率向上については、今後、我が国の強みを生かした石炭ガス化複合発電 (IGCC) や石炭ガス化燃料電池複合発電 (IGFC)、先進超々臨界圧火力発電 (A-USC) など技術開発が重要となる。

前述の通り、これらをはじめとして石炭をクリーンに利用するためのクリーンコールテクノロジーの推進が日本では進んでいる。このうち、本研究においてテーマとしている微量元素についても挙動解明や排出削減の技術開発が進められている。特に、水銀については様々な技術開発がすすめられており、効率の高い水銀除去技術などが既に商業化されている。

1.2.3 石炭利用プロセスにおける微量元素の規制(国内)

日本では、石炭ボイラから排出される排水について水質汚濁防止法(および省令)で排出基準値が定められている。また、石炭燃焼に伴い発生する石炭灰については、廃棄物処理法もしくは土壌汚染対策法によって規制される。日本における石炭灰の有効利用率は 98% 程度 [3] と高い。石炭灰の有効利用に適用される法令は、一般的に以下の法令である [4]。

- ・水質汚濁に係る環境基準(人の健康の保護に関する環境基準値)
- ・地下水の水質汚濁に係る環境基準
- ・土壌の汚染に係る環境基準
- ・水質汚濁防止法に基づく排水基準
- ・海洋汚染防止法及び海上災害の防止に関する法律に規定される埋立場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準

石炭灰の有効利用形態として、土木・建築工事などの土壌と接して利用される場合多いため、土壌環境基準に準拠して評価されることが多い。また、石炭火力発電所からの重金属などの大気への排出(排煙)は、「水銀に関する水俣条約」の発効に伴う国内での担保措置として大気汚染防止法が改正され、排出基準値が2018年4月より設けらる。

Fig. 1-1 に石炭灰の溶出、含有および排水、排煙中の重金属の基準を示す。

Fig. 1-1 Emission standard of coal fly ash, waste water and exhaust gas [5][6][7][8][9]

	Waste Management and Public Cleansing Act	Soil Contamination Countermeasures Act		Water Pollution Prevention Act	Air Pollution Control Act
	Elution mg/L	Content mg/kg	Elution mg/L	Concentration mg/L	Concentration $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
Cd	0.3	150	0.01	0.1	-
Pb	0.3	150	0.01	0.1	-
Cr ⁶⁺	1.5	250	0.05	0.5	-
As	0.3	150	0.01	0.1	-
Hg	0.005	15	0.0005	0.005	8(12)
Alkyl-Hg	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
Se	0.3	150	0.01	0.1	-
B	-	4000	1	10(230)	-

1.2.4 石炭利用プロセスにおける微量元素の規制(海外)

(1) 米国

大気は、連邦法である大気清浄法(CAA:Clean Air Act)により、環境保護庁(EPA:United States Environment Protection Agency)に環境大気質基準(NAAQS:National Ambient Air Quality Standards)を設定する権限が与えられている。さらに州などが、上乘せ基準を設定している。

また、ボイラや焼却炉から大気中に排出される重金属などの有害大気汚染物質を規制することを目的として、汚染物質最大削減達成可能管理技術(NESHAPs/MACT :National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants /Maximum Achievable Control Technology)

が発表された。これは、EPA が有害大気汚染物質 (HAPs: Hazardous Air Pollutants) とする 187 物質のうち、1 物質あたり年間 10 トン以上排出する、もしくは、HAPs を総合して 25 トン以上排出する施設に対して適用される。さらに 25MW 以上の発電能力のある石炭/石油火力発電所は、水銀と大気汚染物質基準 (MATS: Mercury and Air Toxics Standards) により、さらに厳しい基準が課せられている[10]。MATS は、米国にある 600 ヶ所の発電所が管轄する 1,400 基の石炭/石油火力発電設備が規制の対象となっており、水銀、酸性ガス、水銀以外の有害金属元素の大気への排出基準を定めたものである。水質についても、連邦法である水質保全法 (CWA: Clean Water Act) により、EPA に水質規制プログラム運営の権限が与えられ、排水規制基準 (Effluent Limitation Guidelines and Standards) が定められている[11]。

石炭灰は、石炭燃焼残渣 (Coal Combustion Residuals) として、EPA に監督権限を与え、石炭燃焼残渣を、(i) 「特別廃棄物」、もしくは、(ii) 「無害廃棄物 (non-hazardous waste)」に指定して規制するという 2 つのオプションを発表した (2010 年 6 月) [12]。しかし、環境団体や下院議員が EPA を提訴し、さらに 2013 年 6 月 3 日、David McKinley 下院議員 (共和党) が、石炭残渣を有害物質として EPA が規制することを禁じ、州政府に石炭灰 (coal ash) 貯蔵を規制する許認可プログラムを策定する権限を与えるという「石炭残渣の再利用・管理法案 (Coal Residuals Reuse and Management Act: 下院第 2218 号議案)」を下院に提出し、2013 年 7 月 25 日には本会議で可決されている[13]。なお、米国では、石炭灰は、人口の池 (ポンド) や灰捨て場 (ヤード) に、廃棄されることが多く、有効利用率は、2011 年で 38% 程度である[14-15]。

(2) EU[16]

EU では重金属などの大気・排水規制に関して EU 指令 (Directive) が多く制定されている。EU の石炭火力発電所は、すでに排煙処理装置の設置が進んでおり、石炭火力発電所のみを対象とした排出規制はなされておらず、一般的な産業排出物の管理に関して規制される。そのうち、大気環境については、大気環境および大気浄化に関する指令 (2008) があり、特に産業設備 (大型火力発電所も含む) については、産業排出物 (統合公害防止及び管理) に関する 2010 年 11 月 24 日の欧州議会及び理事会指令 2010/75/EU (IED: Industrial Emissions Directive) に規制が定められている。同指令は、従前の 7 つの指令をまとめ、置き換えるもので、大気、水、土壌などの自然環境に対して悪影響を与える汚染物質の産業施設からの排出削減を求めている。

(3) 中国[17]

中国の環境法規制は、法律、行政法規、部門規章、および地方性法規(省級政府による上乗せ基準や、国家基準が未制定の項目の基準を作成できる)からなる。大気環境における国家基準には、総合排出基準および業種別・排出源別排出基準が存在する。このうち石炭火力発電所は、業種別基準により規制され、さらに業種別基準に項目のない汚染物質は、総合排出基準により規制されている。具体的な規制値はGB13223-2011 中国(強制性)国家基準 火力発電所大気汚染物排出基準、およびGB16297-1997 中国(強制性)に記載されている。

また、水質環境における国家基準には、総合排出基準が適用され、具体的な規制値は、GB8978-1996 中国(強制性)国家基準 污水総合排出基準に記載されている。

石炭飛灰については、固体廃棄物環境汚染防止法の下、政令である国家有害廃棄物カタログに記載されており、特別有害廃棄物として区分されている。その一方、石炭灰の有効利用を進めており、約7割が有効利用されている。また、中国では輸入炭中の微量元素濃度に基準値を設けている。

(4) インド[16]

インドは、地方自治が進んでおり、国家基準としては、大気環境、水質環境とも、最低限の法令が定められているのみである。一方、各地方政府による規制は、幅がある。そのため、実際の排出基準は、地方政府ごとの基準値が適用される。

(5) 東南アジア(インドネシア、ベトナム、フィリピン、マレーシア、タイ)[16]

インドネシアでは、石炭火力などを対象として、1995年環境大臣令13号に大気排出基準が定められている。しかし、この規制項目は、粒子状物質、SO₂、NO_xであり、重金属などの規制値はない。また、排水基準について、石炭火力発電所は、特定業種にあらず一般の排水基準が適用される。

ベトナムでは、基本法として環境保護法が定められており、それに基づき各種の基準値が決められている。石炭火力発電所では、発電所からの排ガス基準(QVN22:2008/BTNMT)が定められている。水質環境については、産業排水基準(QVN24:2008/BTNMT)が適用される。

フィリピンでは、大気汚染防止について、大気汚染防止法(RA8749)に、工場等の固定排

出源の国家排出基準値(NESSAP)が定められている。また、排水基準は、環境天然資源省省令第34,35号に、排水水域別に定められている。

マレーシアでは、基本法である環境法により、環境庁の長官に環境規制全般の権限が与えられている。そのうち、大気については、大気汚染防止に関する環境規則に、排出基準が設定されており、また、水質については、下水・産業排水に関する環境規則がある。

タイでは、石炭火力発電所の排ガス基準として、特定産業に対する排出基準が定められている。また、排水基準は工場排水基準が適用される。

これらの調査を踏まえ、各国の微量元素規制を一覧表にまとめた(Table.1-2)。

水銀は各国で大気排出、排水に関する規制が設けられていた。その他の元素は、カドミウム、ヒ素、鉛、クロム(全クロム、六価クロム)は大気排出、排水に規制が設けられている国が多く、セレンは大気排出に関する規制は少ないものの、排水規制は今回調査したほぼすべての国で設けられていた。また、ホウ素は規制を設けていない国がほとんどである。ホウ素は、イネ科の植物に対して毒性があるとされているため、コメの栽培が盛んな日本では規制が設けられているものと考えられる。

この中でも、揮発性が高く環境中への拡散が懸念されるカドミウム、ヒ素、鉛、セレン、ホウ素についてはプラント内での挙動把握や、除去技術に関する調査を実施し、除去技術開発の必要性等を検討する必要があると考えられる。

Table. 1-2 Trace elements emission standard in various countries

Elements	Japan						United States of America	EU	China		Indonesia	Vietnam		Philippine		Malaysia		Thai			
	Waste Management and Public Cleansing Act	Soil Contamination Countermeasures Act		Water Pollution Prevention Act		Air Pollution Control Act			Air	Waste water		Air	Waste water	Air	Waste water	Air	Waste water	Air	Waste water	Air	Waste water
		Elution	Content	Elution	Concentration																
As	O	O	O	O	O	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	-	-	O		
B	-	O	O	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	O		
Cd	O	O	O	O	O	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Hg	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Pb	O	O	O	O	O	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Se	O	O	O	O	O	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Cr	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Cu	-	-	O	O	O	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
F	-	-	O	O	O	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Ni	-	-	-	-	-	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Zn	-	-	-	O	O	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	O		
Be	-	-	-	-	-	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Co	-	-	-	-	-	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Br	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Gf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Li	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	O	-	-	-	-	-	-	-	-		
Mn	-	-	-	O	O	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Sb	-	-	-	-	-	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Th	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

1.2.5 微量元素に関する課題

前述の通り、水銀についてはその挙動に関する研究開発、除去技術の実用化等が既に行われている。一方で、その他の微量元素はこれらの技術開発があまり進んでいないが、世界各国で規制や基準が設けられている。

排水中の微量元素などは一般的な排水処理設備で除去できるものもあるが、ホウ素、セレンなどの元素は一般的な排水処理設備では除去できない。そのため、石炭中の微量元素含有量が少ない石炭を利用することで、排水基準値の超過を未然に防いでいる現状がある。

しかし、石炭利用に関する課題を鑑みると、今後、新たな調達先の確保、低品位炭の利用を行っていく必要がある。そうなった場合、微量元素を多く含む石炭を利用せざるを得ない可能性もあため、今後、水銀以外の微量元素についてもそのプラント内挙動を明らかとするとともに、効率的な除去技術の開発を推進していく必要がある。

1.3 微量元素挙動に関する既往の研究

ここでは、微量元素に関する既往の研究について概要をまとめた。各章のはじめにも、別途関連する既往の研究をまとめている。

1.3.1 燃焼に伴う微量元素揮発挙動

IEA CCC では石炭中に含まれる微量元素を揮発性に基づいてグループⅠ～グループⅢの3種類に分類している[18]。とくに、石炭中の微量元素のうち、水銀やフッ素、塩素、臭素などは最も揮発性の高いグループ(グループⅠ)に属している。また、これらに続いて、ホウ素、セレン、ヨウ素などが、揮発性の高いグループ(グループⅡ)に属している。グループⅠ、グループⅡの微量元素は、燃焼に伴い揮発する。揮発性が高いため、排煙処理設備における温度低下でも凝縮せず、気相中に存在し、脱硫排水や排煙に分配する可能性がある。ここでは、水銀、ホウ素、セレンの燃焼に伴う揮発挙動に関して述べる。水銀およびセレンの燃焼に伴う揮発については、いくつかの検討例がある[18, 19]。いずれの検討例においても、燃焼に伴って80～90%以上のセレンが揮発するとされている。また、野田ら[18]は、ホウ素の揮発性についても検討しており、ホウ素やセレンと異なり、燃焼時に全量は揮発しないことを明らかにしている。

1.3.2 石炭灰への微量元素吸着挙動

水銀における吸着挙動を含めたプラント内挙動については様々な検討例がある。排煙中の気相中水銀は、塩素と反応することから、石炭中の塩素濃度が排出される水銀の形態を決める重要な因子となる。また、 HgCl_2 や Hg^0 は 200°C 以下の低温域で一部が灰粒子に付着あるいは吸着され、電気集塵機などの集塵装置で回収されることなどが分かっている。また、これらの反応が、未燃炭素表面で起こることなども明らかとなっている[21-23]。

ホウ素は、温度低下に伴う石炭灰粒子への捕捉は起こるが、これらは水銀と比べて高い温度でしかその反応が起きないことなどが分かっている。特に燃焼初期における灰への移行については、熔融スラグにホウ素が取り込まれるため、灰の熔融性が高いほど燃焼初期で灰へのホウ素移行が進みやすいことなどが明らかとなっている[24]。

セレンは、温度低下に伴って石炭灰粒子に捕捉されることなどが明らかとなっている[25]。しかしながら、その詳しいメカニズムについて詳しく検討された例はあまりない。

1.3.3 石炭灰からの微量元素溶出挙動

石炭灰からの微量元素溶出挙動には種々の検討例がある。アルミニウムやカルシウム、硫酸イオンおよび鉄のような主要成分は、溶出が溶解度に規定されるが、ヒ素、セレンは溶解度のみで説明できず[26, 27]、カルシウム化合物の溶解平衡や、非晶質アルミニウム酸化物含有量等で説明できる可能性などが明らかとなっている[28]。また、様々な石炭灰に液固比(L / S) 100 での溶出試験により、様々な CFA からのホウ素およびセレンの溶出を検討し、ホウ素は CFA に含まれるうち、13-77%が、セレンは 11-51%が溶出することが明らかになっている [29]。

1.4 本研究の目的

本論文では、前述の背景に基づき、石炭燃焼プラントにおける微量元素の分配挙動と石炭灰からの溶出挙動解明と題し、石炭燃焼におけるセレン(およびホウ素)に着目し、プラント内での分配や石炭灰からの溶出など石炭燃焼に伴う微量元素の挙動を系統的にまとめた。本論文の構成を Fig. 1-2 および Table. 1-3 に示す。

第2章では、石炭燃焼におけるセレンの灰への分配について、過去の研究で開発した排ガス中のセレン分析手法を用いて、燃焼試験炉にてその挙動を検討した。実験には、セレン含有量や燃料比、灰組成などの性状が異なる5種類の石炭を用い、セレンの灰への分配挙動について、石炭性状や燃焼条件、温度の影響を評価した。その結果、温度の低下に伴い気相中セレンが固相へ移行し、固相中セレンの割合が増えることを確認するとともに、炭種によって温度低下に伴う固相中セレンの割合変化に大きな差があることを確認した。そこで、300°C以上の領域と300°C以下の領域で灰への移行に影響するパラメータを検討した。その結果、高温部(300°C以上の領域)では、石炭灰中のCaやFeと気相中セレンが化学反応を起こしていること、低温(300°C以下の領域)では、灰の表面に物理吸着している可能性が示唆された。また、燃焼条件によってセレンの分配が変化したことから、同じ石炭を燃焼しても燃焼条件によりそのプラント内の分配が大きく異なることや、燃焼条件による分配変化の影響が高温での化学反応より寄与が大きいことを明らかにした。

第3章では、石炭灰や微粒子中に含まれるセレンやホウ素について、これまでに明らかとなった灰への分配挙動から灰中に含まれる化学形態を考慮し、石炭灰中のセレンやホウ素を分析するための最適な前処理条件を検討した。具体的には、実機発電所や燃焼試験炉で採取した灰を用いて、石炭灰の成分の違いに着目した検討を実施した。これまでの検討では、石炭灰中の微量元素を分析するには、試料中のシリカやアルミナなどを完全分解するためにフッ酸を使用してきたが、石炭灰や微粒子中に含まれるセレンは、表面に吸着しているものがほとんどであり、フッ酸を用いた完全分解を行う必要がないことを確認した。一方ホウ素は、石炭灰中の酸性成分(SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2)およびアルカリ成分(Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O)の量によって前処理時に必要なフッ酸の量が異なることを明らかにした。併せて、微粒子は石炭灰と比べて酸性成分の量が少ないことから、微粒子中のホウ素分析にはフッ酸は必要ないことを明らかにした。また、微粒子の前処理では、フッ酸が必要ない可能性が示唆されたことから、フッ酸なしの前処理法を用いて、セレンやホウ素をはじめとするさまざまな微量元素の微粒子への濃縮挙動を検討した。その結果、発生割合は炭種によって異なること、また、セレンやホウ

素は、微粒子へ濃縮することを確認した。

第4章では、石炭灰中の微量元素に着目し、セレンをはじめとする微量元素の溶出挙動を検討するとともに、近年、日本で使用されている低セレン炭の石炭灰に着目し、セレンの溶出挙動を詳しく解析した。併せて、エージング処理によるセレンをはじめとする微量元素の溶出抑制技術に着目し、エージングによる微量元素溶出抑制への影響因子を検討すると共に、エージングによる溶出抑制効果を定量的に予測することを試みた。実験には、発電所や燃焼試験炉で採取された23種類の石炭灰を用いた。溶出試験を行い、各元素の溶出特性を把握するとともに、セレンは土壤汚染対策法で規制される溶出基準値を超過する 경우가多く、環境への拡散が懸念されることを確認した。また、低セレン炭の石炭灰からのセレン溶出挙動を検討し、低セレン炭でもセレン含有量が溶出量に依存すること、溶出液のpHが10以上のとき、pHの上昇に伴いセレンの溶出が減少することを明らかにした。また、各元素のエージングによる溶出抑制効果を確認し、特にホウ素やセレンは試料に依らずエージングの効果が高いことを明らかにした。また、エトリンサイト理論生成量とセレンの溶出削減効果には相関があり、CFAの組成から、エージングによるセレン溶出削減効果を予測できる可能性を見出した。

第5章では、本研究により得られた成果を総括としてまとめた。

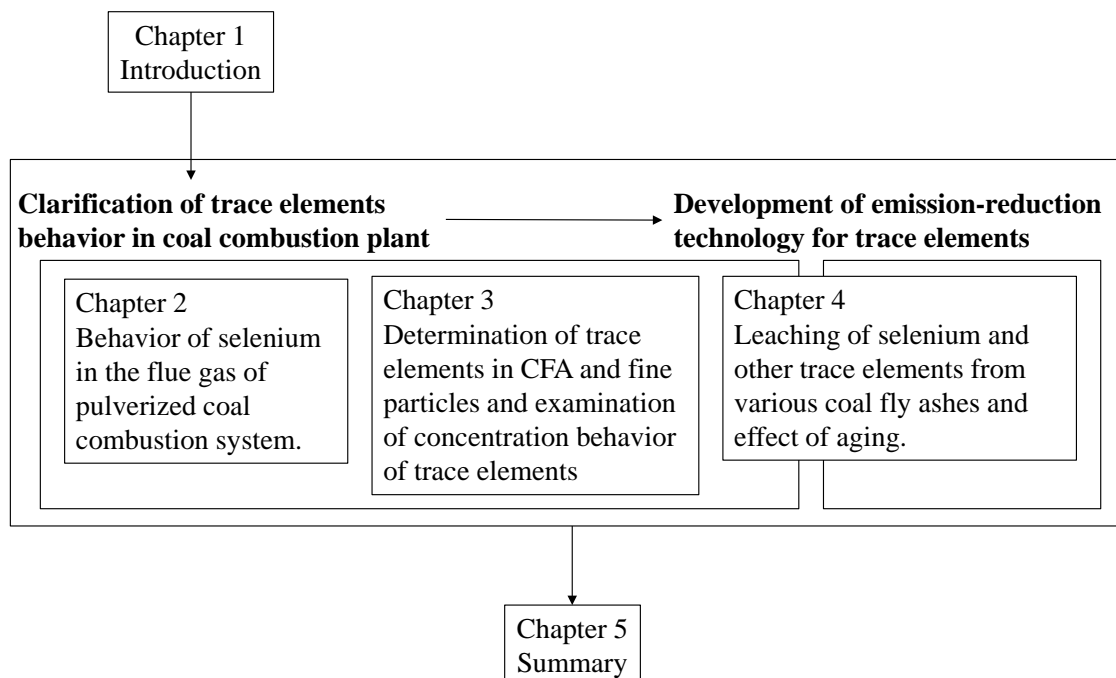


Fig. 1-2 Configuration of this study (1) (studies on clarification of distribution behavior and elution behavior in coal combustion plant)

Table. 1-3 Configuration of this study (2) (studies on clarification of distribution behavior and elution behavior in coal combustion plant)

Phase		Analytical Method	Behavior elucidation	Emission-reduction technology
Gas	Gaseous	(Already established)	Chapter 2	-
Solid	Particle (Coal Flyash)	(Already established) ※ Optimization study in cahpter3	Chapter 2	Chapter 4
	Fine particle	Chapter 3	Chapter 3	-

<本章における参考文献>

- [1] 2017 年 エネルギー白書
http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2017pdf/whitepaper2017pdf_2_1.pdf
- [2] エネルギー基本計画
http://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/140411.pdf
- [3] 石炭エネルギーセンター 石炭灰の有効利用技術,
<http://www.jcoal.or.jp/coaldb/tech/coalash/>
- [4] 土木学会 新技術エネルギー小委員会 石炭灰有効利用分科会報告書,
<http://committees.jsce.or.jp/enedobo/node/16>
- [5] 環境省 一律排水基準, <http://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html>
- [6] 環境省 土壤汚染対策法, <http://www.env.go.jp/water/dojo/wpcl.html>
- [7] 環境省 土壤環境基準, <http://www.env.go.jp/kijun/dojou.html>
- [8] 環境省 廃棄物処理法, http://www.env.go.jp/recycle/waste_law/kaisei2010/index.html
- [9] 資源エネルギー庁 石炭をめぐる現状と課題 (2014 年)
http://www.meti.go.jp/committee/sougouenergy/shigen_nenryo/kougyou/pdf/001_03_00.pdf
- [10] US-EPA Mercury and Air Toxics Standards (MATS), <http://www.epa.gov/mats/>
- [11] US-EPA Summary of the Clean Water Act,
<http://www2.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-water-act>
- [12] US-EPA Coal Combustion Residuals - Proposed Rule,
<http://www.epa.gov/epawaste/nonhaz/industrial/special/fossil/ccr-rule/>
- [13] NEDO ワシントン事務所 米国の石炭火力発電所に影響を及ぼす環境規制,
<http://www.nedodcweb.org/report.html>
- [14] アメリカフライアッシュ協会 , <http://www.aaaa-usa.org/>
- [15] ACAA (Advancing the Management & Use of Coal Combustion Products) Coal Combustion Products Production & Use Statistics,,
<http://aaaa.affiniscape.com/displaycommon.cfm?an=1&subarticlenbr=3>
- [16] 三菱総合研究所 平成 22 年度 海外の環境規制・環境産業の動向に関する調査,
http://www.meti.go.jp/meti_lib/report/2011fy/E001477.pdf
- [17] 環境省 中国における環境汚染の現状と対策、環境対策技術ニーズ
<http://www.env.go.jp/air/tech/ine/asia/china/SeidoCH.html>
- [18] Clarke, L.b., L.I. Sloss, Trace elements-emission from coal combustion and gasification, IEACR/49 (1992), IEA Coal Research
- [19] N. Noda, S. Ito, The release and behavior of mercury, selenium, and boron in coal

- combustion, Powder Technology. 180 (2008) 227-231
- [20] Constance L. Senior, Lawrence E. Boll III, Joseph R. Morency, Laboratory study of trace element vaporization from combustion of pulverized coal, Fuel Processing Technology. 63 (2000) 109-124
- [21] N. Fujiwara, Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tsuji, S. Takasu, H. Mutoh, S. Ikeda and Y. Tadakuma (2001) Mercury transformation behavior on a bench-scale coal combustion furnace. Air Pollution IX, WIT Press, 395-404.
- [22] N. Fujiwara, Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tuji, S. Takasu, and S. Niksa (2002) Mercury transformations in the exhausts from lab-scale coal flame. Fuel, 81, 2045-2052
- [23] N. Fujiwara, Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tuji, S. Takasu and S. Niksa (2002) A mechanism for mercury oxidation in coal-derived exhausts. Journal of the Air&Waste Management Association, 52, 894-901.
- [24] N. Noda, S. Ito, Y. Nunome, , Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, Volatilization characteristics of boron compounds during coal combustion, Proceedings of the Combustion Institute , 34 (2013) 2831-2838
- [25] Lopez-Anton M.A., Diaz-Somoano, M., Spears, D.A., and Martinez-Taranoza, M.R., Arsenic and selenium capture by fly ashes at low temperature, Environ. Sci. Technology. 40 (2006) 3947-3951
- [26] Fruchter, S. J., Rai, D. and Zachara, M.J, Identification of solubility-controlling solid phases in a large fly ash field lysimeter. Environmental Science and Technology, 24 (1990) 1173-1179
- [27] Garavalia R. and Caramuscio P., Coal Fly-Ash Leaching Behavior and Solubility Controlling Solids, Environmental Aspects of Construcction with Waste Materials, 87-102, 1994.
- [28] 井野場 誠治, 下垣 久, 石炭灰中の砒素・セレンに関する溶出特性の検討, 電力中央研究所報告, U03064 (2008)
- [29] A. Iwashita, Leaching characteristics of boron and selenium for various coal fly ashes. Fuel, 84 (2005) 479-485

第2章 石炭燃焼プラントにおけるセレンの分配挙動解明

2.1 はじめに

セレンは人体やそのほか動物にとって必須元素であるが、高濃度のセレンは人体やそのほか動物にとって毒性を有する元素として知られている [1-2]。

いくつかの国では、インベントリーの調査が行われており (the United Kingdom's Pollution Inventory, Australia's National Pollution Inventory, and the Pollution Release and Transfer Register of Japan など)、セレンはこれらインベントリー調査の対象となっている。こういった背景から、近い将来、各国でセレン排出に関する規制が設けられる可能性がある。

一方で、人為的な微量元素 (水銀、セレンなど) の排出源の1つとして、石炭燃焼が挙げられる。過去の研究により、石炭中に含まれる様々な微量元素は、燃焼に伴って、石炭灰、脱硫排水、排煙に分配すること、またこれらの微量元素は固相中セレン (対象となる微量元素が、石炭灰などの粒子に化学吸着や物理吸着により吸着し、粒子として存在する場合) と気相中セレン (気相中の微量元素化合物として存在する場合) として排出されることが分かっている [3-5]。

日本の石炭火力発電所では、脱硫排水のセレン濃度が排水基準値を超過することが大きな問題の一つとなっている。ほぼすべての微量元素は、一般的な排水処理で処理することができるが、セレンはその存在形態によって処理のしやすさが異なり、通常の排水処理で処理できない場合があるためである。そのため日本では現在、セレン濃度の低い石炭の使用が一般的となっている。

石炭燃焼に伴う水銀の挙動は、既往の研究により、燃焼排ガス中の水銀の化学形態や、分配が明らかとなっている [6-10]。水銀のガスから粒子への移行についても検討されている [11-13]。一方で、石炭燃焼におけるセレン挙動に関する検討は水銀と比べて少ない。Senior らはセレンを含む微量元素の挙動を検討しており、セレンは燃焼に伴いほぼ全量が二酸化セレンの形態で揮発すること、燃焼後の領域 (電気集塵機付近の比較的低い温度: 130°C程度) でも気相中でセレンが存在していること、気相から固相への移行が進むことを明らかにしている [14-15]。しかしこれらの検討においては、気相中セレンと固相中セレンを合計したときの物質収支が低く、測定精度が低いことが課題として挙げられる。同様の検討が Seams らによっても行われており、Seams らは固相中 (石炭灰中) のセレンは粒子サイズに依存することを明らかにしているが、石

炭灰の組成に基づいた検討は行われていない[16-17]。

また、セレンの挙動はモデル実験やシミュレーションを用いた検討も実施されている。Lopez-Anton らは石炭灰表面へのセレン吸着について、炭素や石灰石などを標準物質として用いて、炭素やカルシウムが吸着に影響している可能性を示した [18-19]。Senior らは、気相中セレンと石炭中の鉄、カルシウムが燃焼領域で反応していること、しかしながら低温領域における反応が支配的であることを明らかにしている [20]。また、Raeva らは石炭中の Ca の存在が、固相中セレンの量に関係していることを明らかにしている [21]。

一方で筆者および野田らは、石炭燃焼排ガス中のセレンの分析手法を検討している [22]。燃焼排ガス中の固相中及び気相中元素を測定する手法である US EPA method29 [23] が用いられていたが、EPA 法やそれに関連する方法は、燃焼排ガス中のセレン測定に対し有効でないことが明らかになっている [24-25]。その主な理由は、特に低温域での排ガス中でのセレン採取が困難であることである。具体的には、排ガス中の二酸化セレンが二酸化硫黄によって還元され 0 価の金属セレンになるためである。排ガス中の金属セレンは、ガスサンプリングトレインの配管お等に付着する傾向がある。そこで、これらの問題を解決するために、配管等に付着した金属セレンをほぼ全量回収するための方法を構築した。改良された方法に基づき、新たな公定法を規格化した (ISO 17211 : 2015) [26]。この方法により、配管等に付着した金属セレンをほぼ全量回収することができ、精度良いサンプリングが可能となった。

そこで本研究では、近年使用されている低セレンの石炭を対象に、開発した ISO 法を適用し、排煙中の固相中および気相中のセレン挙動を評価した。具体的には、セレンの挙動に及ぼす排ガス温度、石炭性状、燃焼条件の影響を、排煙処理設備を想定した低温域 (300°C および 100°C) でのガスから粒子への移行の観点から検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 石炭試料

日本の石炭火力や石炭ボイラーで使用されている 5 つの石炭 (石炭 A-E) を使用した。石炭性状を Table. 2-1 に示す。石炭の分析は、JIS M8812 [27] に準拠し実施した。石炭中のセレン濃度は、0.05-2.55ppm である。灰組成は、灰化した試料を蛍光 X 線分析

(X-ray fluorescence; XRF Zetium, PANalytical V.B.社製) で分析した。石炭中のセレン分析では、マイクロ波酸分解装置 (ETHOS1, Mileston Inc. 社製) を用い、 HNO_3 / H_2O_2 溶液で前処理を行った。前処理の条件は、既往の検討より明らかになっている石炭中のセレンを含む微量元素を測定するための条件を用いた [28]。前処理後の溶液は、水素化物原子吸光分析 (HG-AAS; HYD-20, 日本ジャーレルアッシュ社製、Solar S2 spectrometer, Thermo Scientific 社製) を用いて分析した [29]。

Table. 2-1 Properties of feed coals

		Unit	Feed coal				
			A	B	C	D	E
Inherent moisture			3.3	4.8	3.1	2.4	7.2
Ash		wt%	12.3	13.0	12.2	15.7	3.9
Volatile matter		(air dried)	34.4	32.7	31.4	26.0	43.0
Fixed carbon			50.0	50.0	53.3	55.9	46.0

		SiO_2	60.4	47.8	56.8	46.6	38.1
		Al_2O_3	23.3	41.8	21.0	29.6	22.6
Ash		Fe_2O_3	4.28	3.84	6.51	5.95	18.5
composition	wt% of ash	CaO	3.20	2.11	3.50	6.95	7.37
		MgO	1.06	0.39	1.47	0.96	2.35
		Na_2O	0.32	0.23	0.60	0.36	1.14
		K_2O	1.40	0.51	2.04	0.60	0.95

Se		mg/kg, (dry basis)	0.40	2.55	0.27	0.49	0.05

2.2.2 乱流燃焼試験炉

本研究では、石炭燃焼試験炉を用いて、石炭燃焼に伴うセレンの分配挙動を検討した。試験炉の概要を Fig. 2-1 に示す。燃焼炉内径は 300mm、炉長は 2800mm である。石炭サンプルは、 $75 \mu\text{m}$ 以下の粒径に粉砕されたものを用いている。石炭の供給速度は約 6kg/h であり、試験炉はオーバーファイアエアー (OFA) を供給する設備を有している。これは、低 NO_x を目的とした設備であり、OFA の空気や位置を変えることにより低 NO_x 燃焼を実施することができる。この仕組みは、実際の石炭燃焼プラントにも使われている。フィード用の一次空気流量は $6\text{m}_3\text{N/h}$ 、二次空気流量は、OFA 空気流量

と合わせて $52\text{m}^3\text{N/h}$ になるよう調整している。また、燃焼空気の酸素濃度が 4.2% になるように石炭供給量を調整している。なお、今回は異なる 3 つの燃焼条件で石炭を燃焼させた。燃焼条件を Table. 2-2 に示す。

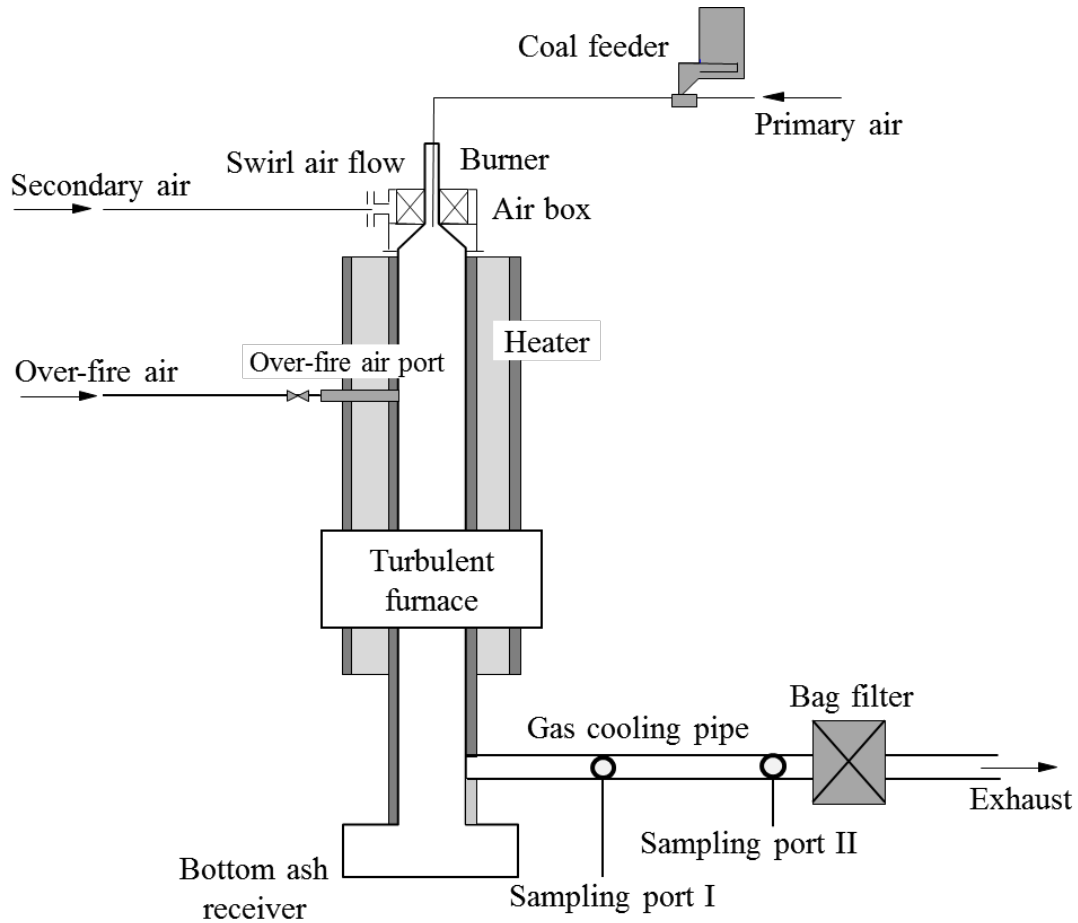


Fig. 2-1 Schematic of the turbulent furnace combustion test rig with sampling ports I and II to which the Se sampling train (Fig. 2-2) was attached.

Table. 2-2 Combustion conditions

	Unit	Condition 1	Condition 2	Condition 3
Primary air		6	6	6
Secondary air	Nm^3/h	52	36	36
Overfire air		0	16	16
Overfire air port (Distance from the furnace top)	cm	-	116	166

2.2.3 固相中及び気相中セレンのサンプリングと分析

前述の通り、石炭燃焼排ガス中のセレンは、固相中と気相中に存在している。ここでは、既往の検討で開発した石炭燃焼排ガス中のセレンの採取法（ISO法）を用いてサンプリングを実施した。Fig. 2-2 にセレンの採取条件を示す。固相中セレンはフィルターによって、気相中セレンは、5% HNO₃ and 10% H₂O₂ の吸収液で採取される。しかし、排ガス中の気相中セレンは、SO₂ および水蒸気の影響で、二酸化セレンが0価の金属セレンに還元されてしまう。還元された金属セレンは、吸収液手前のガス導管で凝縮してしまうため、採取が難しい。そこで、ガス導管を加熱し0価の金属セレンが付着するのを防ぐとともに、排ガス採取後の配管を 10 g/L KMnO₄ and 1 mol/L H₂SO₄ で洗浄し、配管に付着したセレンを回収し、回収されたセレンについても気相中セレンとして、分析を行った。また、固相中（石炭灰）中のセレン濃度は、2.2.1 で示す前処理方法を用いて分析を行った[30]。

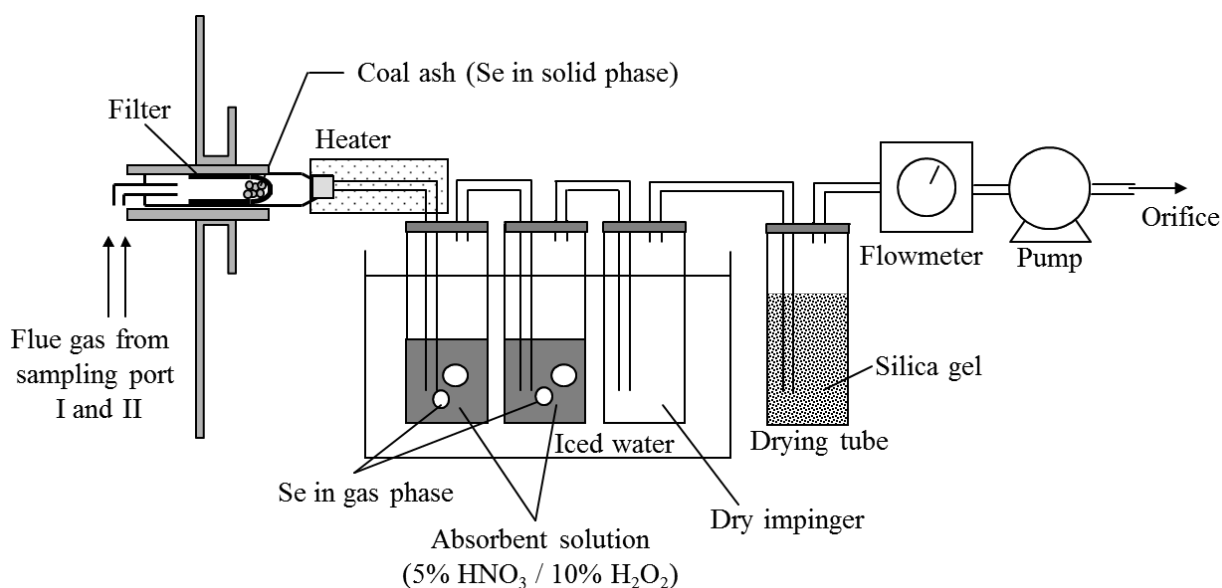


Fig.2-2 Schematic of the Se sampling train.

2.2.4 燃焼灰の粒径分布と灰中未燃分の測定

燃焼試験炉にて採取された石炭灰について、粒径分布と灰中未燃分を測定した。粒径分布はレーザー回折式粒度分布計（LA-920、ホリバ製）を用い、粒度分布やメジアン径を測定した。石炭灰中の灰中未燃分については、電気炉で 815℃にて加熱した時の重量減少をもとに算出した。

2.3 結果および考察

2.3.1 燃焼排ガス中の固相中、気相中セレンのサンプリング

まず、石炭燃焼プラントにおけるセレン挙動を検討するにあたり、本採取、測定手法の妥当性を確認するため、物質収支の確認を行った。

本検討では、石炭 A、B を Condition1 の燃焼条件で燃焼させたときの排ガスを 300℃ および 100℃ 地点で採取した。なお、採取温度は脱硝装置 (SCR) および電気集塵機 (ESP) に近い温度域を想定しそれぞれ選定している。(Port I (300℃)、Port II (100℃)) 採取したサンプルは、HG-AAS を用いてサンプル中濃度を測定し、測定結果をもとに、固相中セレンおよび気相中セレン濃度を算出した。Fig. 2-3 に気相中セレンの回収率(吸収液、洗浄液)を示す。

Coal A, Coal B ともに気相中セレンの回収率は 80%以上となった。また、配管の洗浄液からは 40%程度のセレンが検出されており、改良した方法により、物質収支が向上していることが推定された。これらの結果より、本手法により、気相中セレンを高精度で測定できることを確認できた。

次に、石炭中に含まれるセレンを 100%としたとき、排ガス中の気相中セレンおよび固相中セレンの測定結果から計算した物質収支の検討結果を Fig. 2-4 示す。セレン濃度の大きく異なる 2 炭種 (Coal A, Coal B)、異なる 2 つの温度域 (Port I (300℃)、Port II (100℃)) において、良好な物質収支を得ることができた (89~99%)。このことから、本手法は石炭燃焼排ガス中のセレン採取、測定に有効な手法であることが確認された。

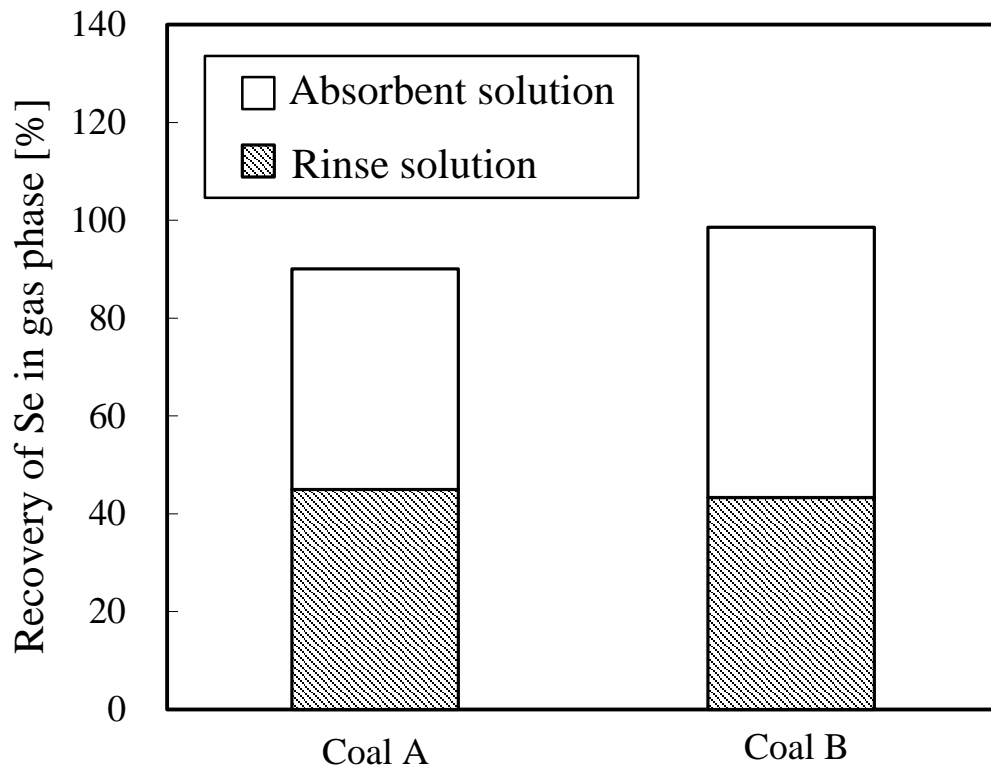


Fig. 2-3 Recovery of Se in the gas phase.

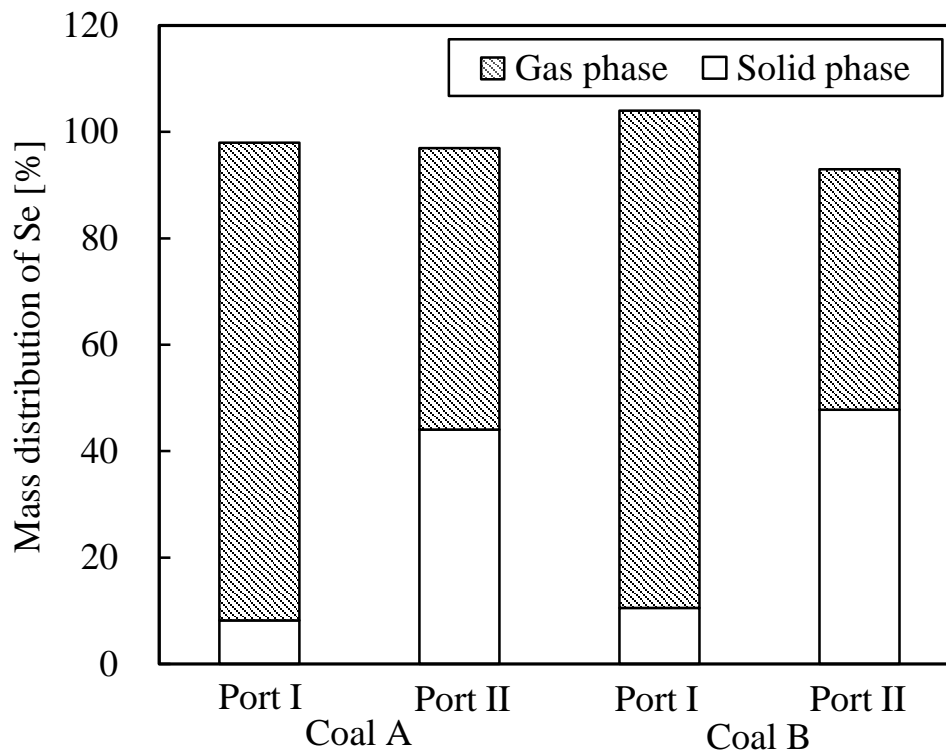


Fig. 2-4 Mass balance of Se in the flue gas.

2.3.2 気相中セレンの粒子への移行に対する排ガス温度、石炭性状の影響

次に、排ガス温度および炭種（石炭性状）がセレンの分配挙動に与える影響を検討した。ここでは、石炭 A、B、C、D、E を Condition1 の燃焼条件で燃焼させたときの排ガスを 300℃および 100℃地点で採取した。ここでは、固相中セレンの割合をもとに議論しているが、固相中セレンの割合の定義は以下の通りである。

$$R_{Se_s} = Se_s / (Se_s + Se_g)$$

R_{Se_s} : 固相中セレンの割合 [-]

Se_s : 固相中セレン濃度 [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Se_g : 気相中セレン濃度 [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

結果を Fig. 2-5 に示す。すべての炭種において、温度の低下に伴い固相中セレンの割合が増加していることが確認された。しかし、300℃における固相中セレンの割合や、300℃から 100℃に温度が低下したときの固相中セレンの割合変化が炭種によって大きく異なることが明らかとなった。このことから、石炭性状をはじめとする各種因子がセレンの固相への移行挙動に影響していることが示唆されたため、移行への影響因子を検討した。

固相中セレンは、石炭灰に対し気相中セレンが何らかの形で吸着することにより固相中セレンになると考えられる。高温領域では、灰中の特定の成分と化学反応を起こす可能性、低温領域では、灰に気相中セレンが物理吸着する可能性が考えられた。

そこで、300℃以上の領域を高温領域として定義し、300℃地点における固相中セレンの割合データを用いて、灰中の特定の成分（CaO、Fe₂O₃、Na₂O、K₂O）との関係を検討した。検討結果を Fig. 2-6 および Fig. 2-7 に示す。石炭中に含まれる Fe₂O₃ や CaO の量が多いとき、300℃地点における固相中セレンの割合も高かった。一方で、石炭中に含まれる Na₂O や K₂O と 300℃地点における固相中セレンの割合に相関関係はなかった。このことから、石炭中に含まれる Fe や Ca とセレンが反応していることが考えられた。具体的には、セレンがカルシウムや鉄と反応し、非揮発性の安定的な形態（CaSO₄ や鉄とシリカの化合物との反応）で存在していると考えられた [20]。

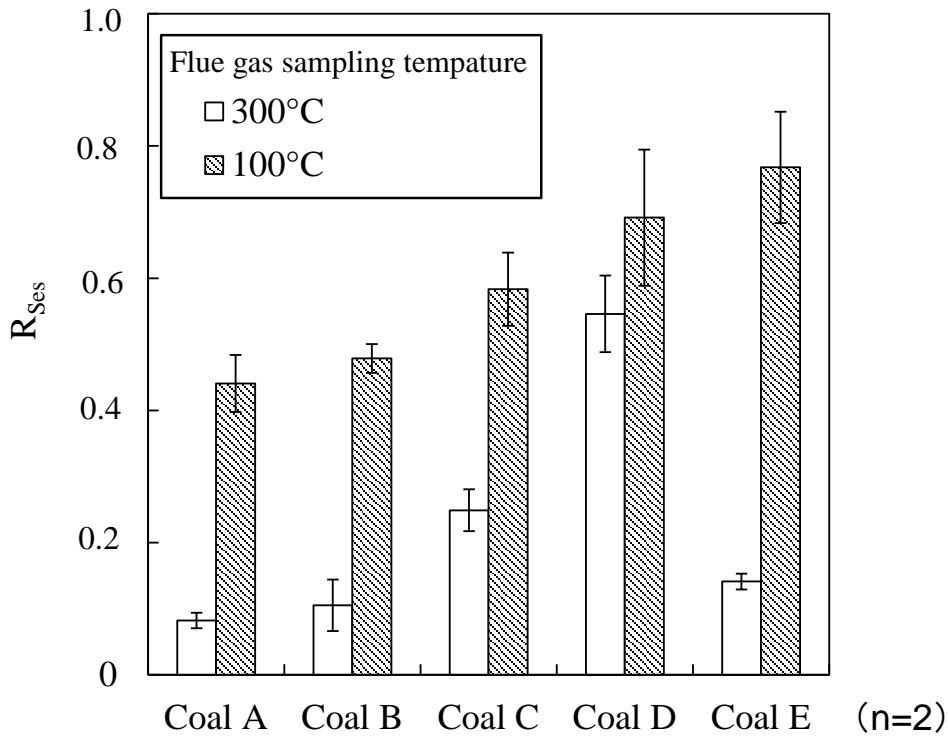


Fig. 2-5 Influence of the flue gas temperature and kind of feed coal on R_{Ses}. Mass balance of Se in the flue gas for each case is shown in parentheses.

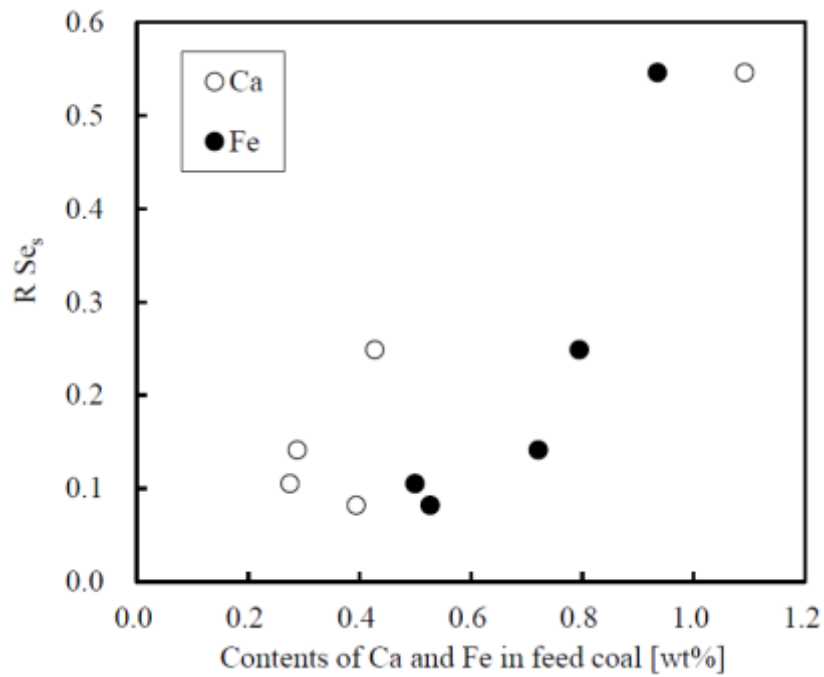


Fig. 2-6 Plot of R_{Ses} (part I) vs. the contents of Ca and Fe in feed coal.

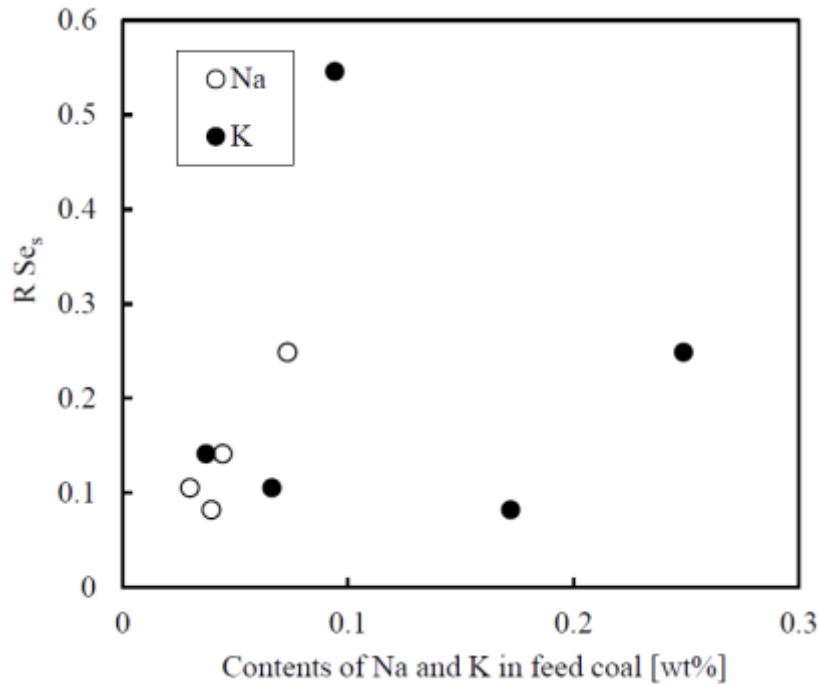


Fig. 2-7 Plot of R Ses (port I) vs. the contents of Na and K in feed coal.

次に、300-100℃を低温領域と定義し、300℃から 100℃に温度が低下したときの固相中セレンの割合変化について考察した。ここでは、石炭灰の平均粒径の関係性について検討を行った。粒径分布測定結果およびメジアン径と固相中セレンの割合変化の関係を Fig. 2-8 および Fig. 2-9 に示す。ここで、縦軸は下記の式に示す通り、120℃地点で、排ガス中に含まれるセレンのうちの固相中セレンの割合から 300℃地点における排ガス中に含まれるセレンのうちの固相中セレンの割合を差し引くことで、300℃から 100℃に温度が低下したときの固相中セレンの増加割合を表している。

$$\Delta R \text{ Ses} = R \text{ Ses (Port II)} - R \text{ Ses (Port I)}$$

$\Delta R \text{ Ses}$: Port I (300℃) から Port II (100℃) にかけての固相中セレン増加割合 [-]

$R \text{ Ses (Port II)}$: Port II (100℃) における固相中セレン割合 [-]

$R \text{ Ses (Port I)}$: Port I (300℃) における固相中セレン割合 [-]

その結果、石炭灰の粒径が細かいほど 300℃から 100℃まで温度が低下したときの固相中セレンの割合変化が大きいことが明らかとなった。粒径が細かいほど表面積が増大することから、比表面積が 300℃から 100℃における気相中セレンの灰への移行に寄与

している可能性が示唆された。しかし、石炭灰中に含まれる未燃炭素分は石炭灰と比べて比表面積が非常に大きいことが知られている。そのため、石炭灰中の未燃炭素分の影響を考慮する必要があると考えられる。

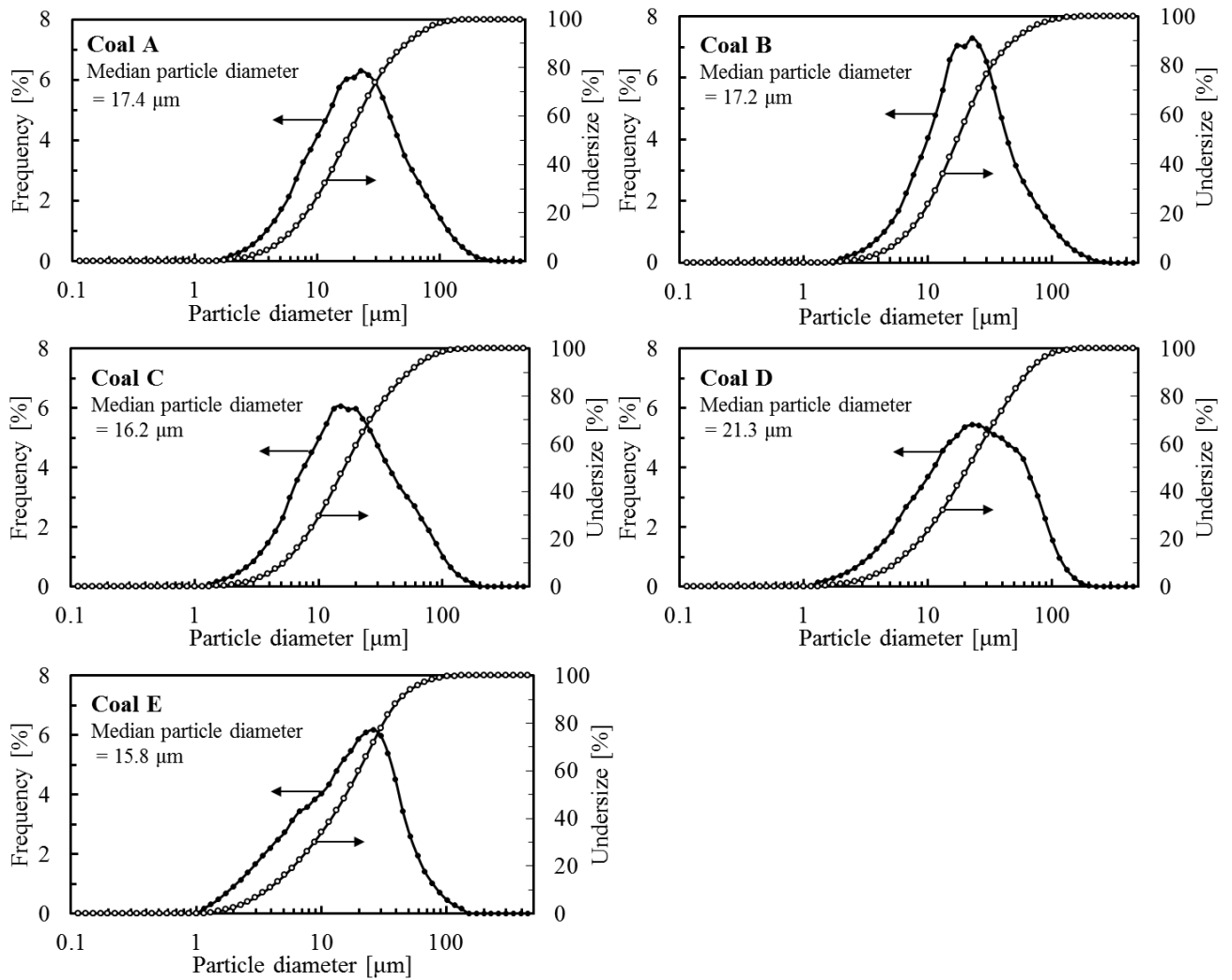


Fig. 2-8 Particle size distribution and median particle diameter of coal ash samples collected at port II.(Coal A – Coal E)

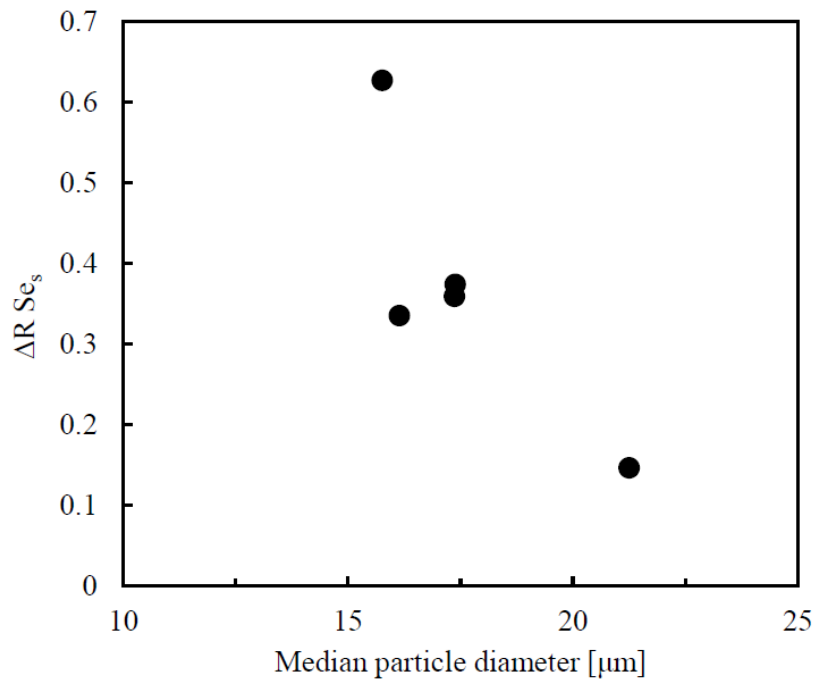


Fig. 2-9 Plot of $\Delta R \text{ Se}_s$ vs. the median particle diameter of coal ash.

2.3.3 気相中セレンの粒子への移行に対する灰中未燃分の影響

前項にて、平均粒径について検討を行ったが、一般的に、石炭灰中の灰中未燃分が高いほど比表面積が高くなるといわれている [31-32]。そこで、石炭灰中の灰中未燃分がセレンの分配挙動に及ぼす影響を検討した。ここでは 2 炭種の石炭を用いて、異なる 3 つの燃焼条件 (Condition1~Condition3) で試験を行い、その影響を検討した。

本検討では、乱流燃焼試験炉で Coal C、Coal D を用いた。燃焼排ガスを採取したサンプルは、HG-AAS を用いてサンプル中濃度を測定し、測定結果をもとに、固相中セレンの存在割合を算出した。各燃焼条件の灰中未燃分測定結果を Table. 2-3 に、Coal C および Coal D 燃焼時の固相中セレンの割合の推移を Fig. 2-10 および Fig. 2-11 に示す。その結果、特に 300°C以下の温度領域では、石炭灰中の未燃炭素分の量が多いほど、固相中セレンの割合が増加することが確認された。これは、灰中未燃分が多く、比表面積が増大したため、排ガス中に含まれる気相中セレンが粒子に移行しやすくなったと考えられる、このことより、石炭灰中の未燃炭素分が多いほど固相中セレンの割合が多くなることが推定された。

Table. 2-3 Unburned carbon content in coal ash samples

		Unburned carbon content [wt%]	
		Port I	Port II
Coal C	Condition 1	7.8	7.6
	Condition 2	13.4	13.7
	Condition 3	14.9	14.8
Coal D	Condition 1	13.4	13.2
	Condition 2	15.3	15.2
	Condition 3	20.5	20.4

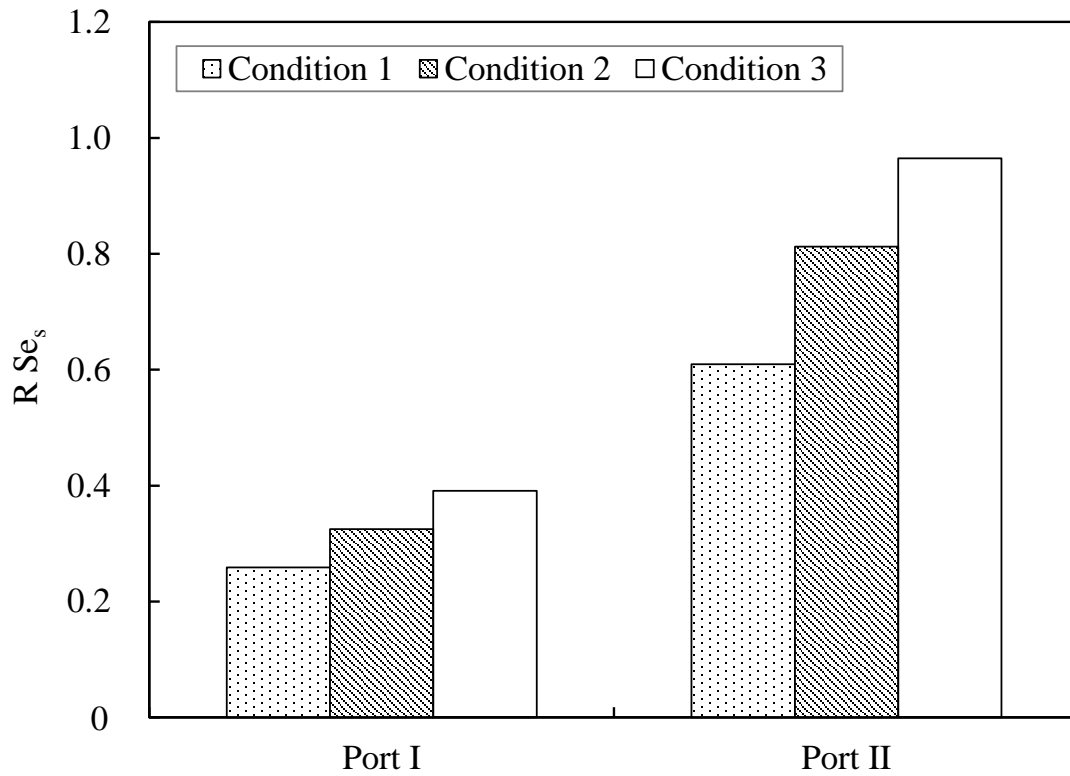


Fig. 2-10 Influence of coal combustion conditions on $R Se_s$ (Coal C).

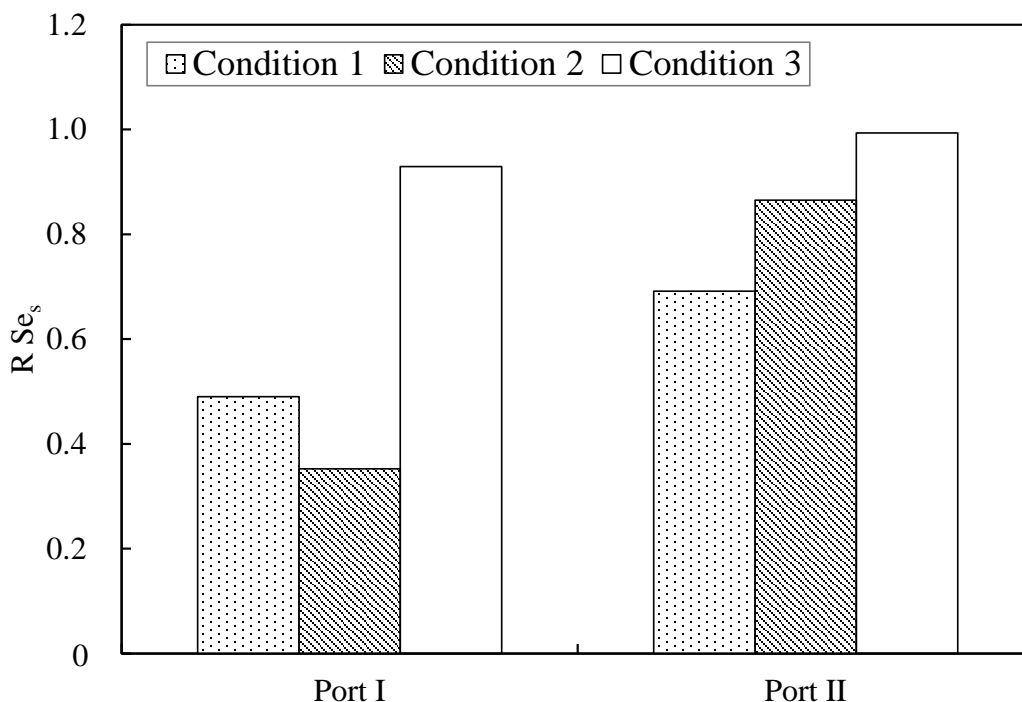


Fig. 2-11 Influence of coal combustion conditions on R Se_s (Coal D).

2.4 結言

石炭燃焼に伴うセレンの分配挙動を解明するため、炭種や燃焼条件などの因子がセレンの分配挙動に与える影響を検討した。

プラント内において、温度の低下に伴い固相中セレンの割合が増えることが確認された。これは、温度の低下に伴い気相中セレンが粒子に吸着し、固相中セレンに変化したものと考えられる。しかし、温度低下に伴うこれらの変化は炭種によって傾向が大きく異なることから、これらの影響因子を検討した。その結果、高温部（300℃以上の領域）では、石炭灰中の Ca や Fe と気相中セレンが化学反応を起こしていること、低温（300℃以下の領域）では、灰の表面に物理吸着している可能性が示唆された。このことから、同じ石炭を燃焼しても、燃焼条件によりそのプラント内の分配が大きく異なることを明らかにした。また、燃焼条件による分配変化の影響は、高温での化学反応より寄与が大きいことも明らかとなった。

<本章における参考文献>

- [1] C.G. Fraga, Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health, *Molecular Aspects of Medicine*, 26 (2005) 235-244.
- [2] L.H. Foster, S. Sumar, Selenium in health and disease: A review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37 (1997) 211-228.
- [3] L.B. Clarke, L.L. Sloss, Trace elements - emissions from coal combustion and gasification, *IEA Coal Research IEACR/49* (1992).
- [4] Q. Tang, G. Liu, Z. Yan, R. Sun, Distribution and fate of environmentally sensitive elements (arsenic, mercury, stibium and selenium) in coal-fired power plants at Huainan, Anhui, China, *Fuel*, 95 (2012) 334-339.
- [5] A. Clemens, J. Deely, D. Gong, T. Moore, J. Shearer, Partitioning behaviour of some toxic trace elements during coal combustion—the influence of events occurring during the deposition stage, *Fuel*, 79 (2000) 1781-1784.
- [6] K.C. Galbreath, C.J. Zygarlicke, Mercury transformations in coal combustion flue gas, *Fuel Processing Technology*, 65 (2000) 289-310.
- [7] Y.E. Yudovich, M.P. Ketris, Mercury in coal: a review Part 2. Coal use and environmental problems, *International Journal of Coal Geology*, 62 (2005) 135-165.
- [8] J.H. Pavlish, L.L. Hamre, Y. Zhuang, Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems, *Fuel*, 89 (2010) 838-847.
- [9] N. Omine, C.E. Romero, H. Kikkawa, S. Wu, S. Eswaran, Study of elemental mercury re-emission in a simulated wet scrubber, *Fuel*, 91 (2012) 93-101.
- [10] S. Niksa, N. Fujiwara, Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tuji, S. Takasu, A mechanism for mercury oxidation in coal-derived exhausts, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52 (2002) 894-901.
- [11] P. Abad-Valle, M.A. Lopez-Anton, M. Diaz-Somoano, R. Juan, B. Rubio, J.R. Garcia, S.A. Khainakov, M.R. Martínez-Tarazona, Influence of iron species present in fly ashes on mercury retention and oxidation, *Fuel*, 90 (2011) 2808-2811.
- [12] P. Abad-Valle, M.A. Lopez-Anton, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona, The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 86-92.

- [13] J.C. Hower, C.L. Senior, E.M. Suuberg, R.H. Hurt, J.L. Wilcox, E.S. Olson, Mercury capture by native fly ash carbons in coal-fired power plants, *Prog Energy Combust Sci*, 36 (2010).
- [14] C.L. Senior, L.E. Bool, S. Srinivasachar, B.R. Pease, K. Porle, Pilot scale study of trace element vaporization and condensation during combustion of a pulverized sub-bituminous coal, *Fuel Processing Technology*, 63 (2000) 149-165.
- [15] C.L. Senior, L.E. Bool, J.R. Morency, Laboratory study of trace element vaporization from combustion of pulverized coal, *Fuel Processing Technology*, 63 (2000) 109-124.
- [16] W.S. Seames, An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion, *Fuel Processing Technology*, 81 (2003) 109-125.
- [17] W.S. Seames, J.O. Wendt, Partitioning of arsenic, selenium, and cadmium during the combustion of Pittsburgh and Illinois# 6 coals in a self-sustained combustor, *Fuel Processing Technology*, 63 (2000) 179-196.
- [18] M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, J.L.G. Fierro, M.R. Martínez-Tarazona, Retention of arsenic and selenium compounds present in coal combustion and gasification flue gases using activated carbons, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 799-805.
- [19] M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, P. Abad-Valle, M.R. Martínez-Tarazona, Mercury and selenium retention in fly ashes: Influence of unburned particle content, *Fuel*, 86 (2007) 2064-2070.
- [20] C. Senior, B.V. Otten, J.O.L. Wendt, A. Sarofim, Modeling the behavior of selenium in Pulverized-Coal Combustion systems, *Combustion and Flame*, 157 (2010) 2095-2105.
- [21] A.A. Raeva, N. Dongari, A.A. Artemyeva, E.I. Kozliak, D.T. Pierce, W.S. Seames, Experimental simulation of trace element evolution from the excluded mineral fraction during coal combustion using GFAAS and TGA–DSC, *Fuel*, 124 (2014) 28-40.
- [22] N. Noda, S. Ito, The release and behavior of mercury, selenium, and boron in coal combustion, *Powder Technology*, 180 (2008) 227-231.
- [23] US EPA Method 29, Determination of Metals Emissions from Stationary

- Sources, U.S. Environmental Protection Agency, Emission Measurement Technical Information Center, 1996.
- [24] M.S. DeVito, R.J. Carlson, Selenium sampling and analysis in coal combustion systems, Preprints of Papers, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, (1995) 813-817.
- [25] M.S. Reddy, S. Basha, H.V. Joshi, B. Jha, Evaluation of the emission characteristics of trace metals from coal and fuel oil fired power plants and their fate during combustion, *J Hazard Mater*, 123 (2005) 242-249.
- [26] ISO 17211:2015, Stationary source emissions - Sampling and determination of selenium compounds in flue gas, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2015.
- [27] JIS M8812, Coal and coke - Methods for proximate analysis, Japanese Industrial Standard Committee, 2006.
- [28] A. Iwashita, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki, Y. Fujita, T. Yamashita, Determination of trace elements in coal and coal fly ash by joint-use of ICP-AES and atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 71 (2007) 251-257.
- [29] A.D. Campbell, A crytical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy, *Pure and Applied Chemistry*, 64 (1992) 227-244.
- [30] A. Iwashita, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki, Y. Fujita, T. Yamashita, Effect of pretreatment conditions on the determination of major and trace elements in coal fly ash using ICP-AES, *Fuel*, 85 (2006) 257-263.
- [31] M. Schure, P.A. Soltys, D.F.S. Natusch, T. Mauney, Surface area and porosity of coal fly ash, *Environmental Science & Technology*, 19 (1985) 82-86.
- [32] L. Bartoňová, Unburned carbon from coal combustion ash: An overview, *Fuel Processing Technology*, 134 (2015) 136-158.

第3章 石炭灰中の微量元素分析法最適化と微粒子への微量元素濃縮挙動の検討

3.1 はじめに

第2章で示したように、石炭中には様々な微量元素が含まれている。石炭燃焼に伴い発生する石炭灰（以下、CFA）は電気集じん機やバグフィルターといった集じん装置によって回収されるが、CFA中には石炭由来の様々な有害元素が濃縮され含まれる。そのため、環境中への拡散による環境汚染が懸念される。CFAは発生量のおよそ8割がセメントや路盤材などに再利用されているが、残りの2割は埋立て処分されている。CFA中に含まれるこれらの微量元素は、水と接触することにより溶出する可能性があるが、CFAからの微量元素溶出については、廃棄物処理法や土壌汚染対策法において溶出濃度に規制が設けられている。このことから、CFA中の溶出を議論するにあたりCFA中に含まれる元素の正確な測定方法が必要となる。

一方で、CFA中には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O のような主成分およびセレン、ホウ素、ヒ素、水銀といった様々な微量元素を含んでいるが、CFAは不均一な粒子の集合体であり、その1つ1つの元素組成は異なる。その中でも、 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ のような $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子は、生成メカニズムが粗粒子とは異なるとされているため、微粒子中の元素組成はCFAの大部分を占める粗粒子と大きく異なることが考えられる。こういった観点から、CFA中および微粒子中の微量元素測定は、特に前処理の最適条件が異なる可能性があるため、検討が必要であると考えられる。

CFA中の微量元素濃度測定は、一般的に酸分解後、原子吸光分析(Atomic absorption spectrometry; AAS)、誘導結合プラズマ原子発光分析(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析(Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)のような原子分光分析によって行われている。近年は酸分解法として、マイクロ波酸分解法(Microwave-assisted acid-digestion; MW-AD)が用いられている。

一般的には、石炭が主にアルミノケイ酸塩で構成される無機物質を無視できない程度含んでいるため、通常、石炭試料のMW-AD法には、 HNO_3+HF の混酸が用いられてきた。しかし、近年、 HNO_3 のみ(HF-free)のMW-AD法によっても石炭中の様々な元素の正確な測定が行えたことが報告されている[1-10]。これは、石炭中に存在する元素の測定におけるMW-AD法には、HFが必ずしも必要ではないことを示しており、これまでに本研究室においても、石炭中の金属濃度測定におけるMW-AD法では、HF無添加条件が最適であることが証明されている[11]。

一方、石炭灰中の金属濃度測定における MW-AD 法では、HF の必要性が検討された例はない。2 章ではセレンの灰への分配挙動について検討を行ったが、その結果、低温領域での物理吸着が主な灰への移行メカニズムであることが推定された。灰表面に吸着しているセレンであれば、HF を用いた完全分解をせずとも、溶液化できる可能性があるため、HF 無添加条件での前処理でも問題ない可能性がある。一方、ホウ素については、灰への分配挙動について種々の検討例がある。野田らは、ホウ素はセレンと異なり、燃焼においてすべては揮発せず、一部は粒子中に残存することを明らかにしている[12]。また、ホウ素の揮発率は、石炭灰の溶融性と関係があり、溶融性が高いと、溶融スラグ中にホウ素が取り込まれ、揮発率が低くなること高温領域で鉄やカルシウムなどと反応する可能性などが報告されており[13]、セレンと灰への分配挙動が大きく異なること、高温領域での化学反応などが主要因であることから、灰の中で分解しにくい形態で存在している可能性がある。

一方で、微粒子に着目すると、微粒子の生成は、金属の揮発化と凝集、低沸点金属の温度低下などが原因であるとされており、揮発性の低い SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 などの成分をあまり含まず、微量元素を多く含む可能性があり、その形態は大きく異なる可能性がある。

そこで本研究では、特に環境中への拡散が懸念されるセレン、ホウ素について、その存在形態に着目し、CFA および微粒子中のこれらの元素の分析手法の最適化を行った。

また、2 章でプラント内のセレン分配挙動について検討を行ってきたが、微粒子中には微量元素が濃縮しやすいことが既往の研究によって明らかとなっている。具体的には、Wayne らは、石炭燃焼によって発生する PM (微粒子) に着目し、セレンおよびヒ素の濃縮について検討しており、微粒子にセレンやヒ素が濃縮すること、濃縮には Ca や Fe などの成分がパラメータであることを報告している [14-16]。そのため、微粒子への微量元素濃縮がプラント内の分配挙動にある程度の影響を与えている可能性があるが、微量元素と微粒子を関連付けたプラント内挙動に関する研究例は少ない。そこで、最適化した分析手法を用いて微量元素の微粒子への濃縮挙動を検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 石炭灰試料

本検討では、2種の石炭灰の認証物質（JSAC 0521 および JSAC 0522）および石炭火力発電所や燃焼試験炉で採取された13種類の石炭灰（CFA A-M）を使用した。

3.2.2 乱流燃焼試験炉

本研究では、石炭燃焼試験炉を用いて、石炭燃焼に伴い発生する石炭灰及び微粒子を採取した。試験炉の概要を Fig. 3-1 に示す。燃焼炉内径は 300mm、炉長は 2800mm である。石炭サンプルは、75 μ m 以下の粒径に粉砕されたものを用いている。石炭の供給速度は約 6kg/h である。試験炉は、実際の石炭燃焼プラントと同様にオーバーファイアエアー（OFA）を供給する設備を有している。これは、低 NO_x を目的とした設備であり、OFA の空気や位置を変えることにより低 NO_x 燃焼を実施することができる。フィード用の一次空気流量は 6m³N/h、二次空気流量は、OFA 空気流量と合わせて 52m³N/h になるよう調整している。また、燃焼空気の酸素濃度が 4.2%になるように石炭供給量を調整している。なお、今回は一次空気流量 6m³N/h、二次空気流量 46m³N/h、OFA 空気流量 0m³N/h の条件で燃焼試験を実施した。

3.2.3 カスケードインパクターによる微粒子の採取

次に、カスケードインパクター（LPI）の概要を示す。LPI は風力分級器であり、粒子が運動に際してもっている慣性力を利用して分級している。慣性力を用いて粒子を捕集板に衝突させて気流から分離するものをインパクターといい、捕集板に対する気流の衝突速度が次第に大きくなるようにインパクターを数段重ねることによって、ダストの粒径分布を求めることができる。本研究で使用したカスケードインパクターは、低圧条件下（- 550mmHg MAX）のタイプで、L4 段（0.05 μ m）までならびにバックアップフィルターでの微小粒子が捕集できる（Fig. 3-2）。

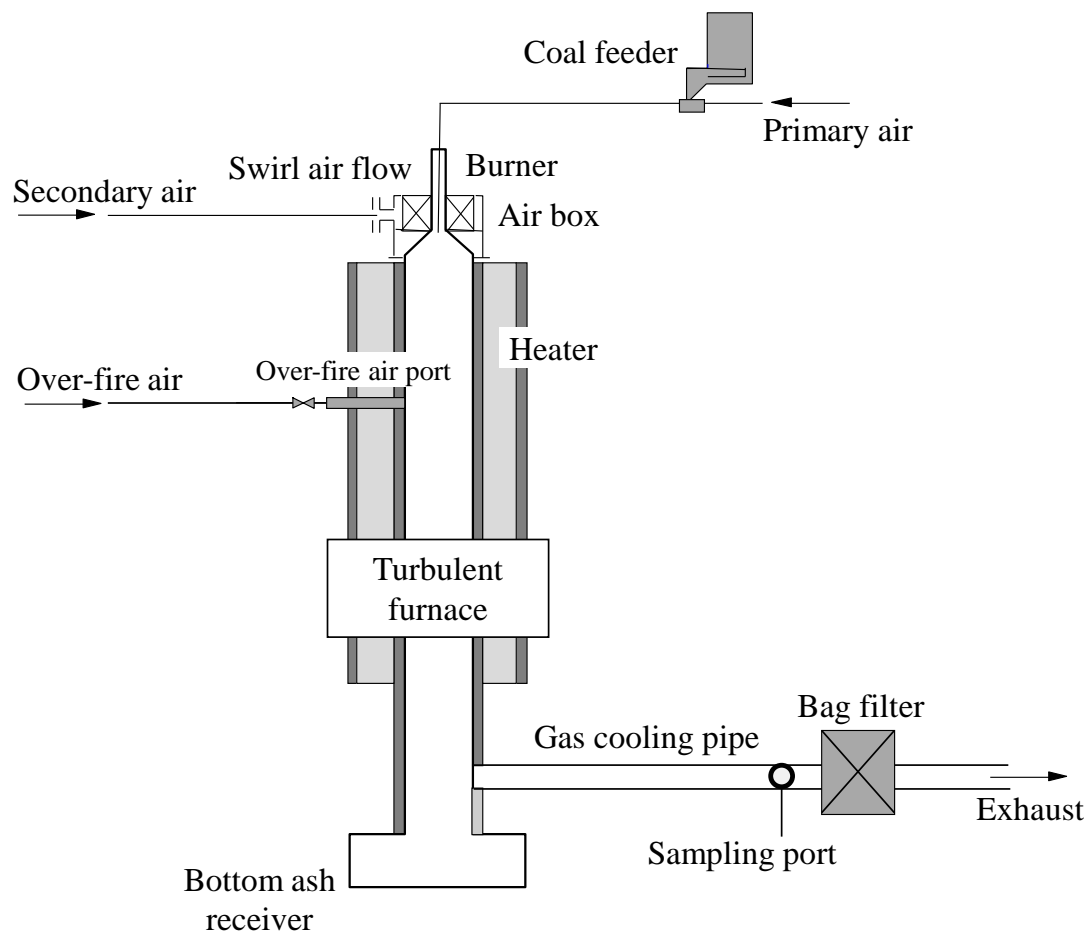


Fig. 3-1 Schematic of the turbulent furnace combustion test rig with sampling port to which the cascade impactor (Fig. 3-2) was attached.

なお、カスケードインパクターでは、ある衝突板において一定の粒径以上にものがすべて捕集されるわけではなく、その衝突板ごとの粒径前後で捕集される粒子と捕集されない粒子が生ずる。これを第 n 段での分離捕集特性と呼び、特有な捕集率曲線を描く。第 n 段での分離捕集率曲線は、Fig. 3-3 に示す形となる。粒径 D_{p1} では 20% の粒子は捕集するが、80% の粒子は捕集されないことを示している。また、 D_{p2} では 50% の粒子は捕集できるが、50% の粒子は捕集できないことを示す。インパクターでは一般にこの 50% の捕集率を示す粒径を分離径とする。一方、その上段での第 $(n-1)$ 段でも同様の曲線が得られ、第 n 段の捕集板では第 n 段と第 $(n-1)$ 段での分離捕集率曲線に囲まれた部分の粒子が捕集されることになる。

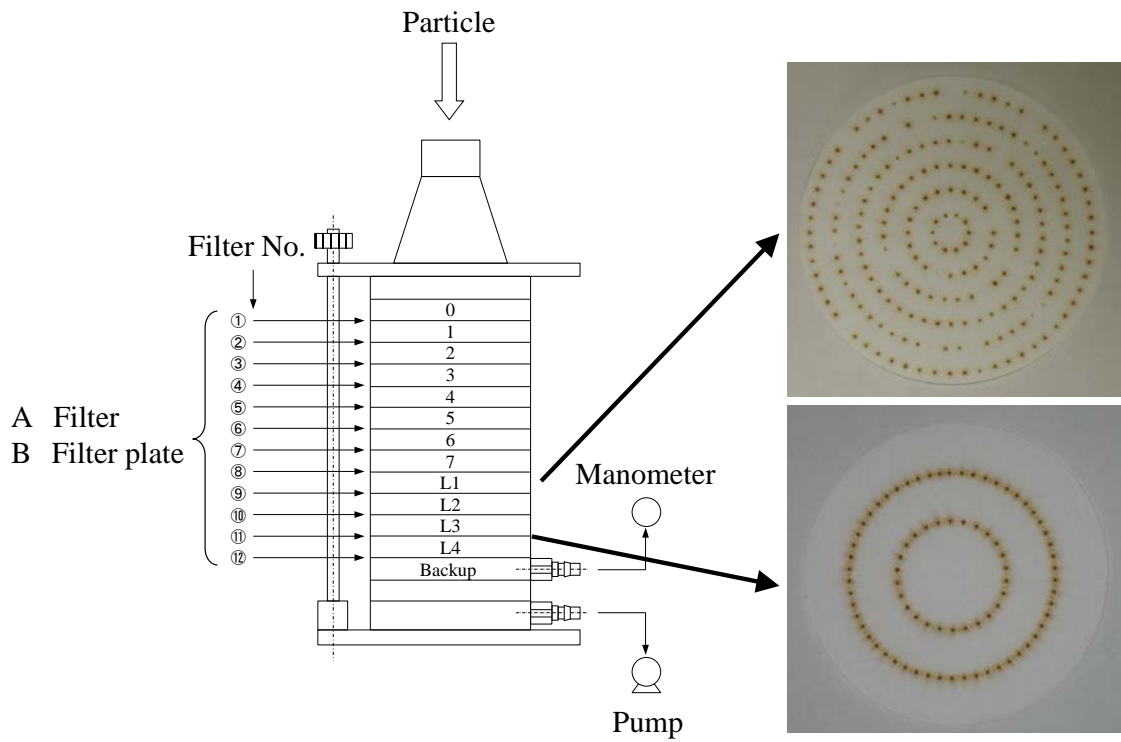


Fig. 3-2 Schematic of cascade impactor.

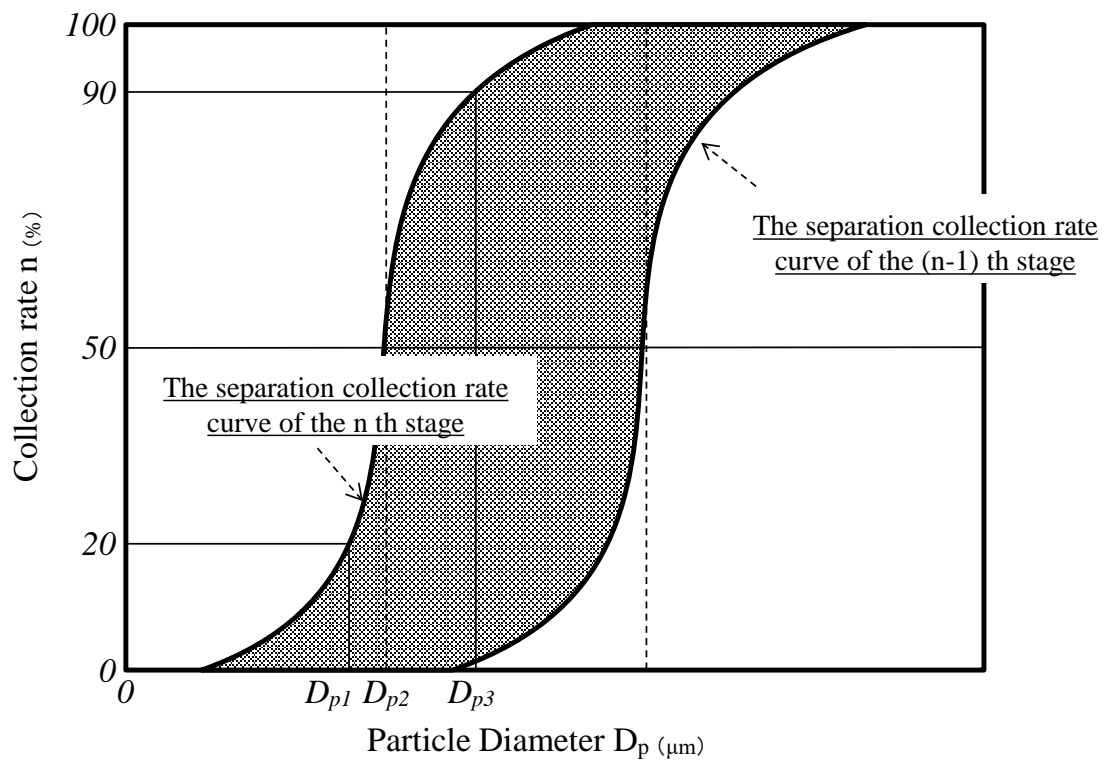


Fig. 3-3 Relationship between separation collection rate and particle diameter

3.2.4 測定装置

石炭灰中の主要元素は、灰化した試料を蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence; XRF Zetium, PANalytical V.B.社製) にて分析した。カドミウム、クロム、鉛は ICP-MS (7500cx, Agilent 社製)、水銀は、加熱気化原子吸光分析 (HV-AAS, 日本インスツルメツ社製)、ヒ素、セレンは水素化物原子吸光分析 (HG-AAS; HYD-20, 日本ジャーレルアッシュ社製、Solar S2 spectrometer, Thermo Scientific 社製)、ホウ素、カルシウムは ICP-AES (PERKIN ELMER Optima3100) を用いて分析した。

3.2.5 前処理方法

微量元素については、マイクロ波酸分解装置 (ETHOS1, Mileston Inc. 社製) を用い、前処理を行った。本章では前処理法について、フッ酸の有無および必要量を検討しているため、複数の前処理条件で試験を実施している。

CFA 試料を約 0.1 g 精秤し、マテフロン製分解容器に入れ、硝酸 5 ml、過酸化水素水 2ml または硝酸 5 ml、過酸化水素水 2 ml、フッ化水素酸 (HF) 0.3~1.5 ml を加えた後、マイクロ波分解装置により分解を行った (1 段階目)。Table 3-1 に MW-AD プログラムを示す。冷却後さらに硝酸 2 ml、過酸化水素水 1 ml を加えてもう一度分解を行った (2 段階目)。HF を用いなかった場合、冷却後分解液を孔径 0.45 μm のニトロセルロース製メンブレンフィルター (ミリポア製) を用いて吸引ろ過し、最終的に超純水で 25 ml に定容した (Method A)。

HF を用いた場合は、マイクロ波分解装置付属の濃縮ローターを用いて分解液中の酸を蒸発乾燥し、分解容器に残存する乾固物を 1.3M 硝酸 5 ml によって再溶解した。その後、孔径 0.45 μm のニトロセルロース製メンブレンフィルター (ミリポア製) を用いて吸引ろ過し、最終的に超純水で 25 ml に定容した。(Method B) その後、これらの溶液中の主要元素および微量元素濃度の測定を行った。Table . 3-1 に MW-AD の条件を示す。

測定は、同一条件について 3-6 サンプル準備し測定を行い、平均値および標準偏差を算出した。回収率は平均値/認証値 (または参考値) $\times 100$ と定義した。

Table. 3-1 Microwave digestion program

Step	Stage 1			Stage 2		
	Time (min)	Power (W)	Temp. (°C)	Time (min)	Power (W)	Temp. (°C)
1	2	250	110	5	2.4	7.2
2	1	0	110	5	15.7	3.9
3	5	250	110	5	26.0	43.0
4	5	400	110	5	55.9	46.0
5	5	500	110	15	46.6	38.1
6	20	400	110		0.49	0.05

3.3 結果および考察

3.3.1 CFA 中のセレン、ホウ素前処理における HF の必要性検討

まず、CFA 中のセレン、ホウ素前処理手法の検討を実施した。具体的には、HF 未添加と、HF1.5ml 添加の条件で CFA の前処理を行い、その違いを検討した。まず、セレン、ホウ素の認証値を有する石炭灰 (JSAC0521) について、HF 未添加と、HF1.5ml で前処理を実施した際の比較を実施した結果を Fig. 3-4 に示す。セレンは HF 未添加と、HF1.5ml 添加どちらの条件においてもほぼ同様の結果が得られており、どちらの前処理法を用いても問題ないことが明らかとなった。一方、ホウ素は、HF1.5ml 添加のほうが、未添加よりも高い回収率を得ており、HF が必要である可能性が示唆された。

そこで、ホウ素の認証値を有する別の石炭灰 (JSAC0522) についても同様の検討を行い、CFA 種による相違を確認した。その結果、JSAC 0522 では、HF 未添加と HF1.5ml 添加どちらの条件においてもほぼ同様の結果が得られた。このため、ホウ素の前処理手法は石炭灰の性状によって最適条件が異なる可能性が示唆された。

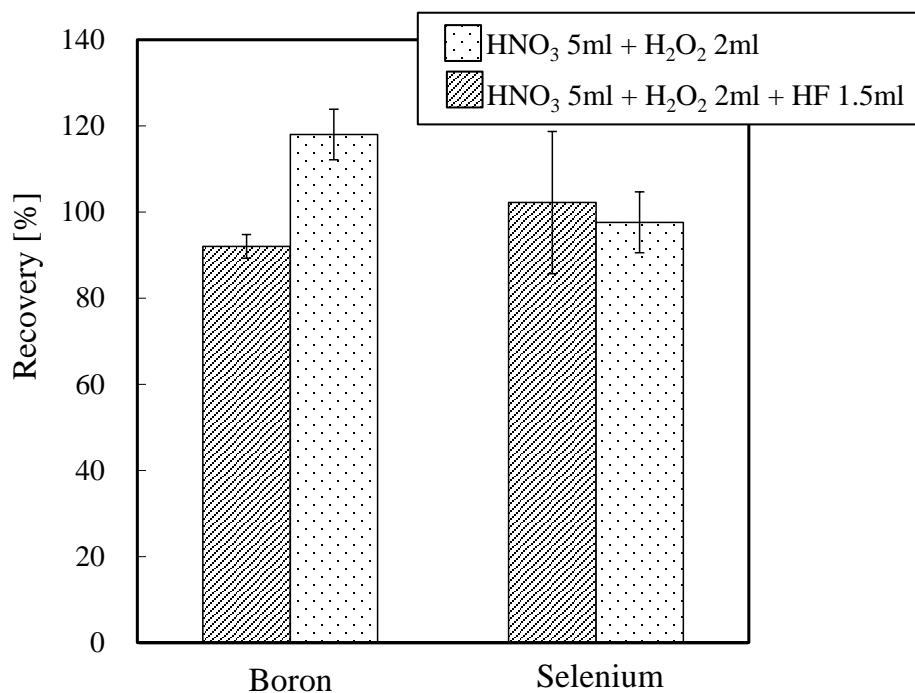


Fig. 3-4 Boron and selenium measurement results of certified standard substances (JSAC 0521).

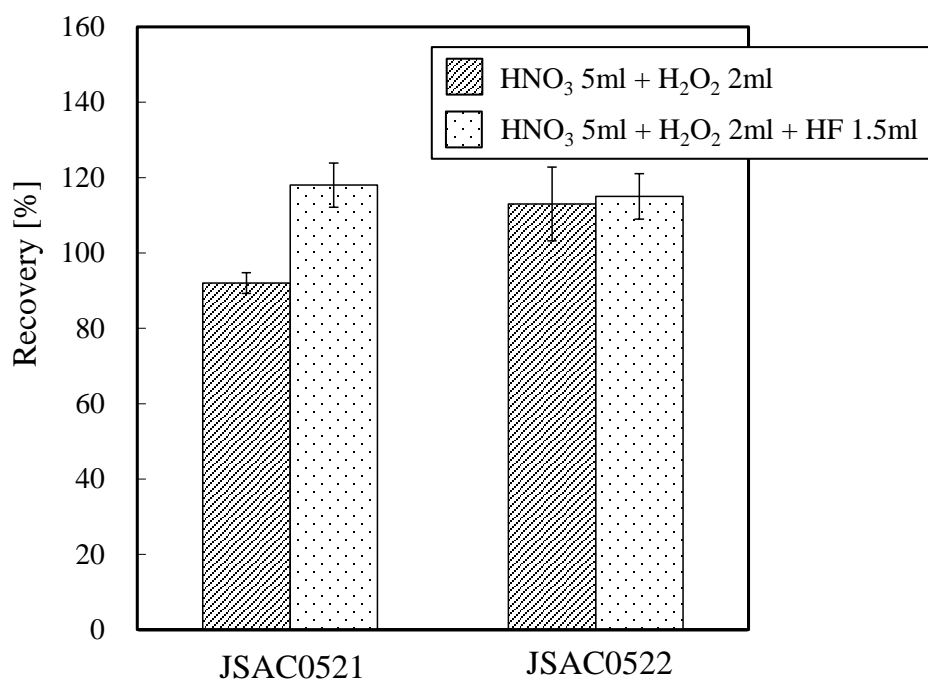


Fig. 3-5 Boron measurement results of certified standard substances (JSAC 0521, JSAC 0522).

前述の検討により、石炭灰の種類によって前処理時の HF の必要有無が異なる可能性が示唆されたが、これは石炭灰に含有される成分によるものではないかと推定された。そこで、石炭火力発電所や燃焼試験炉で採取された 13 種類の石炭灰 (CFA A-M) について同様の検討を行い、石炭灰の成分による影響を検討した。

セレンについては、ほぼ全ての CFA において、HF 未添加と HF1.5ml 添加どちらの条件においてほぼ同様の結果が得られた。これらのことから、CFA 中のセレンを測定する上での前処理には、HF は必要ないことが明らかとなった。これは、2 章で実施したセレンの灰への分配挙動検討において、灰表面へのセレンの物理吸着が主な原因と考えられたが、これはすなわち難分解性のアルミノケイ酸中にセレンが含まれているわけではないため、HF による完全分解を実施しなくても、CFA 中に含まれるセレンを溶液化できると考えられた。

一方、ホウ素は、認証標準物質での検討と同様に、試料によって HF 添加時のほうが高い回収率が得られる場合がある一方で、ある一部のサンプルにおいては、HF 添加時の回収率が下がるケースが考えられた。このことから、CFA 中のホウ素測定における前処理条件は、試料ごとに最適な条件が異なる可能性が考えられた。

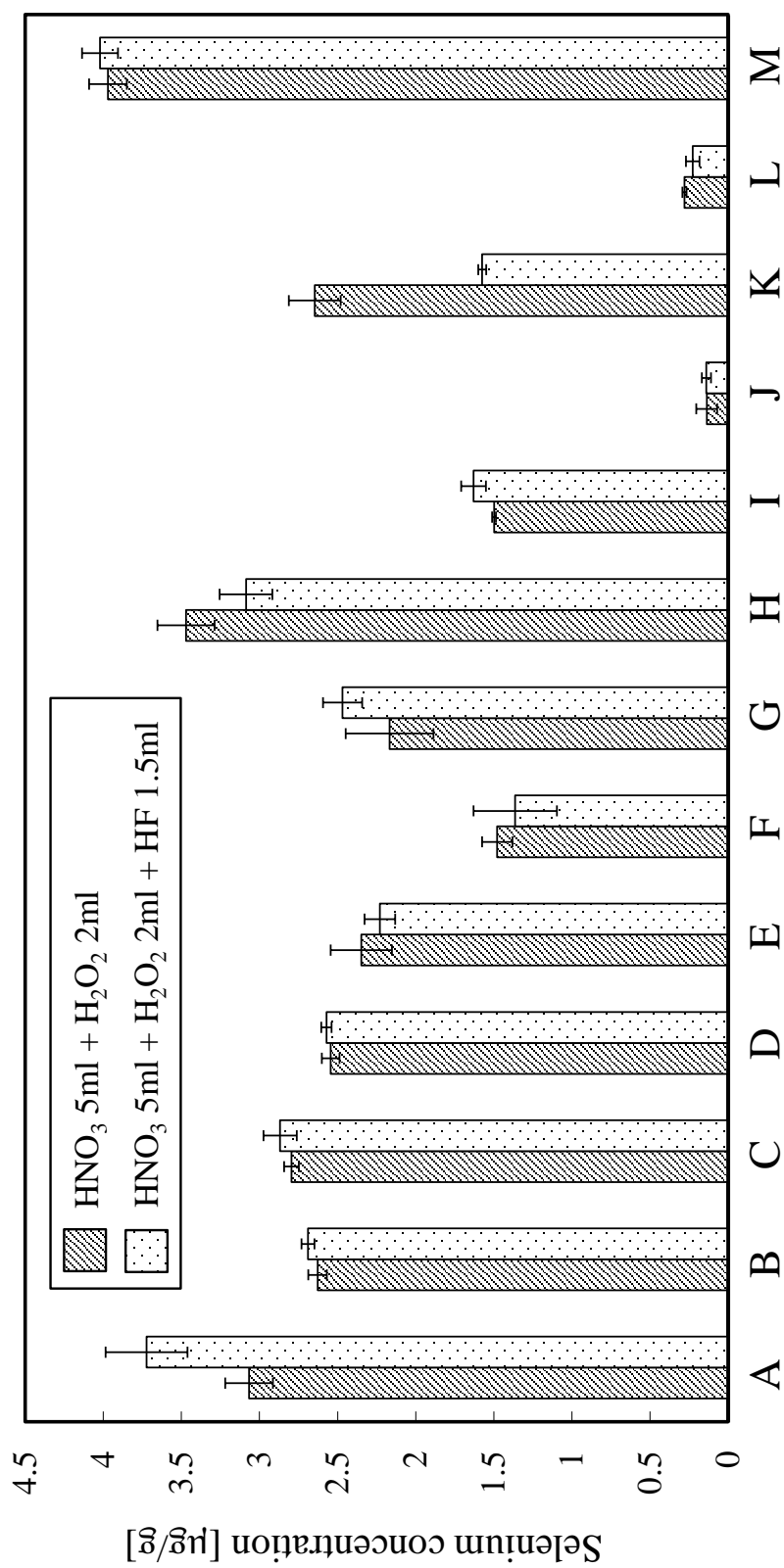


Fig. 3-6 Selenium measurement results of various CFA.

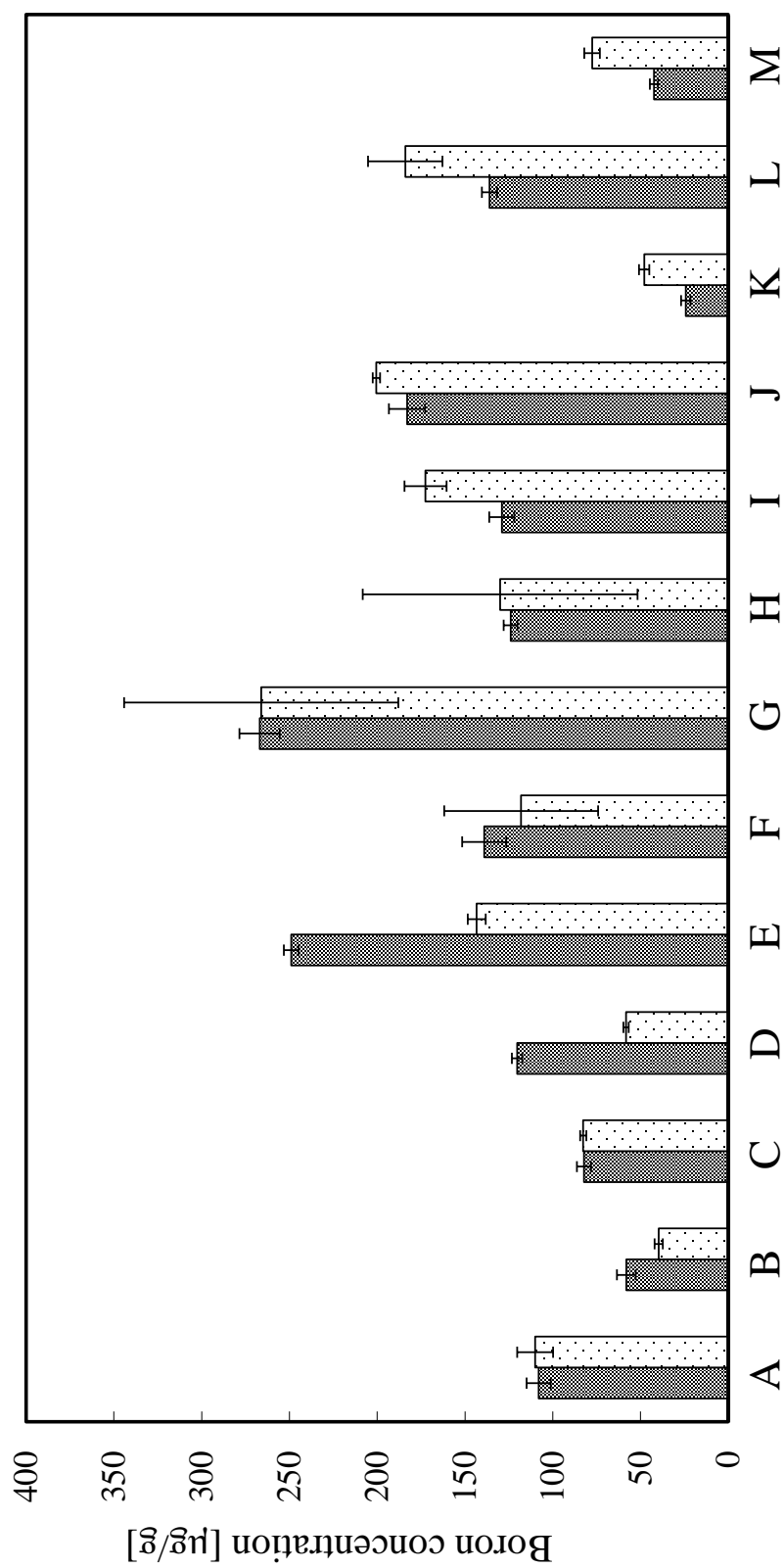


Fig. 3-7 Boron measurement results of various CFA.

3.3.2 CFA 中のホウ素測定における HF 添加量の検討

前項の検討により、CFA 中のホウ素測定における前処理条件は、試料ごとに最適な条件が異なる可能性が考えられた。そこで、前処理時に添加する HF に着目し、HF の最適な添加量を検討した。本検討では、HF なし、0.3ml、1.0ml、1.5ml の条件でその影響を検討した。(反応当量を試算したところ、それぞれ反応当量、反応当量の 4-5 倍、反応当量の 7-8 倍であった。)

その結果、HF の添加量に応じてホウ素測定値が上昇するもの、ある一定の HF 添加量でホウ素測定値が最大値を示し、その後測定値が小さくなるもの、HF の添加量に応じてホウ素測定値が減少するものが存在した。(Fig. 3-9)

まず、HF の添加量に応じてホウ素測定値が上昇する原因を考察した。石炭中の難分解成分のうち、もっとも多く含まれる元素はケイ素である。本研究で用いた CFA 中に含まれる SiO₂ の含有量は、50%以上を占める。そこで、SiO₂ の含有量が HF 添加によるホウ素測定値上昇に起因するかを検討した。HF 添加無しに対して、HF 添加(1.5ml) のときに増加したホウ素測定値割合を以下のように定義し、HF1.5ml 添加によるホウ素測定値の上昇割合と SiO₂ の関係を整理した。

$$R_{\text{Boron, HF addition}} = C_{\text{Boron, HF, 1.5ml}} / C_{\text{Boron, HF, 0 ml}}$$

R_{Boron, HF addition} : HF1.5ml 添加によるホウ素測定値の上昇割合 [-]

$$C_{\text{Boron, HF, 1.5ml}} : \text{HF1.5ml 添加時のホウ素測定値 } [\mu\text{g/g}]$$

C_{Boron, HF, 0 ml} : HF 添加なしの時のホウ素測定値 [$\mu\text{g/g}$]

結果を Fig. 3-8 に示す。石炭中の難分解成分のうち、もっとも多く含まれる SiO₂ が多いほど、HF1.5ml 添加によるホウ素測定値の上昇割合が高く、HF による完全分解の効果が高いことが示された。

しかしながら、一部のサンプルについては、HF 添加によりホウ素測定値が下がっている。この原因については、HF 添加時の分解において、ホウ素と HF 由来のフッ素が揮発成分を生成し、分解に伴い揮発したことが考えられる。SiO₂ が多いほど、HF が必要な量は多いことから、HF 添加によりホウ素測定値が下がってしまった試料については、HF 量が過剰であり、ホウ素と HF 由来のフッ素による揮発成分生成が測定値低下の原因として考えられた。

今回の検討から、HF を添加することにより、完全分解による CFA 中ホウ素濃度の上昇とホウ素とフッ化物の反応によるホウ素の揮発が同時に起こることが推定されたため、最適な前処理手法については今後、さらに検討が必要であると考えられる。

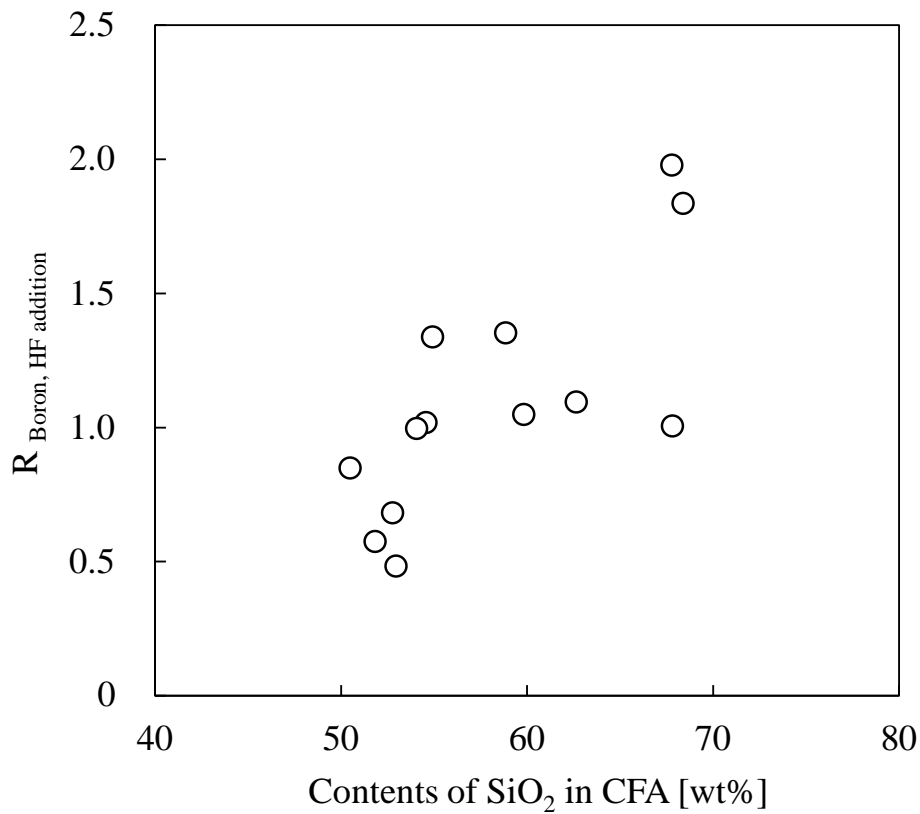


Fig. 3-8 Relation between contents of SiO₂ in CFA and increase ratio of boron concentration by HF addition

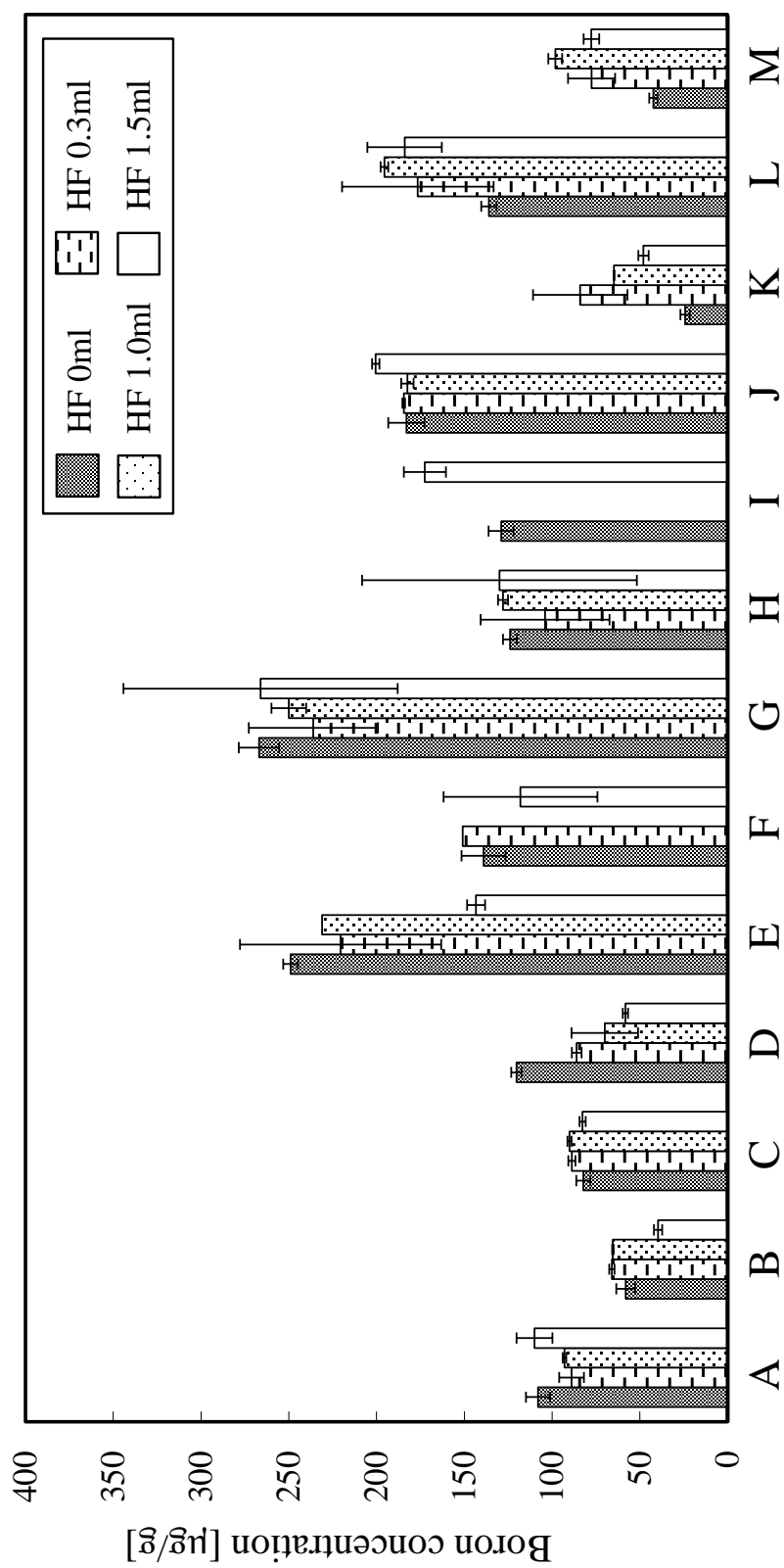


Fig. 3-9 Effect of the amount of added on the concentration of boron

3.3.3 微粒子中のホウ素前処理における最適条件の考察と、微粒子中への微量元素濃縮挙動に関する検討

CFA 中のホウ素前処理では、HF 添加によって、完全分解が進むもののホウ素とフッ化物の反応によってホウ素が揮発する可能性が指摘された。一方で、燃焼試験炉で採取した微粒子は CFA とは大きく組成が異なる。既往の研究によれば、粒径が小さい CFA ほど SiO₂ は少なくなる傾向がある[17]。前項までの検討を鑑みると、微粒子中のホウ素前処理においては、HF 添加の必要性が低いことが考えられた。そこで、燃焼試験炉で採取された微粒子について、HF 添加なし、1.5ml の 2 条件でその測定値を比較した。その結果、CFA と比べ、インパクターで採取された微粒子は、HF の影響を受けにくく、HF 添加無し、ありどちらでも問題なく前処理できる可能性が示唆された (Fig. 3-10)。しかしながら、SiO₂ は少ないことが要因であるとは言い切れず、詳細なメカニズムについては今後検討する必要がある。

そこで今回は、HF 添加なしの前処理手法を用いて、微粒子中への微量元素濃縮挙動について検討した。具体的には、カスケードインパクターで採取された微粒子について、粒子径範囲 0.22~0.76 μ m、0.76~1.25 μ m、1.25~2.5 μ m、2.5~5.7 μ m、5.7 μ m 以上に分けセレン、ホウ素の濃縮挙動を検討した。その結果、セレン、ホウ素ともに微粒子への濃縮が確認された (Fig. 3-11)。微量元素濃縮がプラント内挙動に与える影響については、発生する微粒子量に対し、(-5.7 μ m で 20-30%程度) に対し、セレンやホウ素の濃縮は多くても 2-3 倍程度であり、セレン、ホウ素のプラント内挙動に与える微粒子の影響は、これまでに検討されてきた種々のパラメータと比較するとその影響度は低いものと推定される。

一方で、試料を球形と仮定し、平均粒径をもとに、単位表面積あたりのセレン (ホウ素) 含有量で評価を行ったところ、本来平準化されるはずだが、粗粒子のほうがセレン (ホウ素) 濃度が高くなった。これは、燃焼試験炉における滞留時間が短く、吸着速度が追い付いていない可能性が考えられる。そのため、今回の挙動データを実機プラントに適用するには注意が必要であると考えられた。

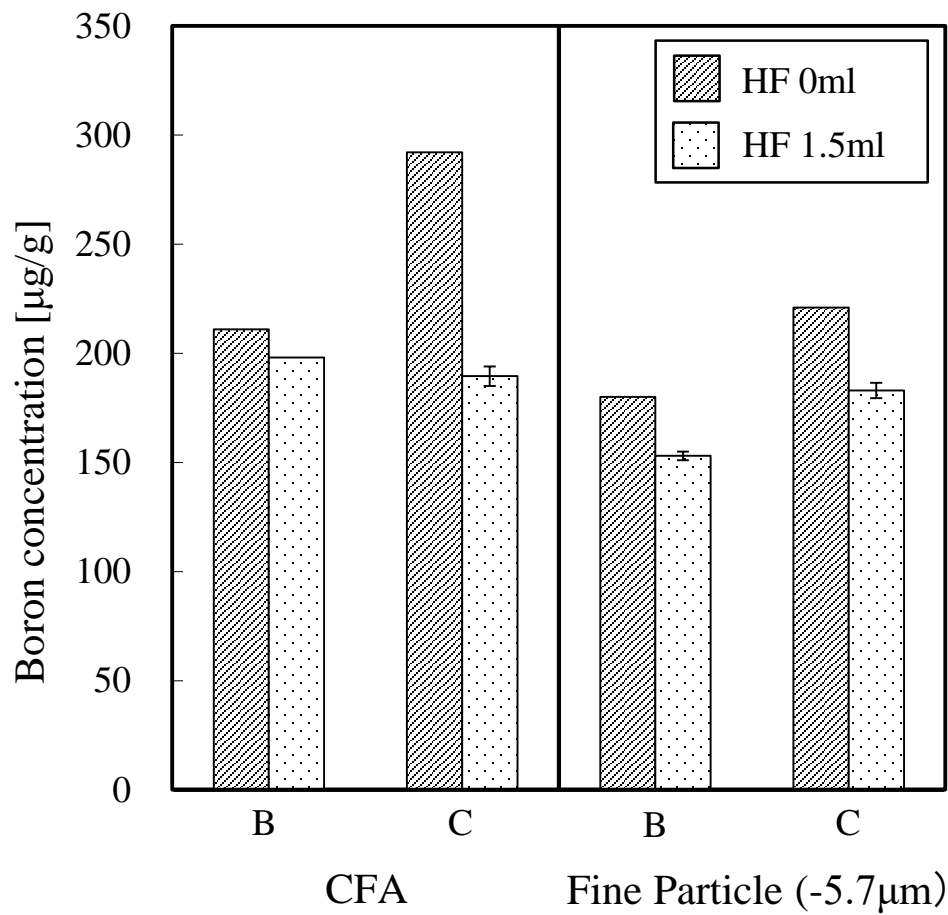


Fig. 3-10 Boron measurement result in CFA and fine particle.

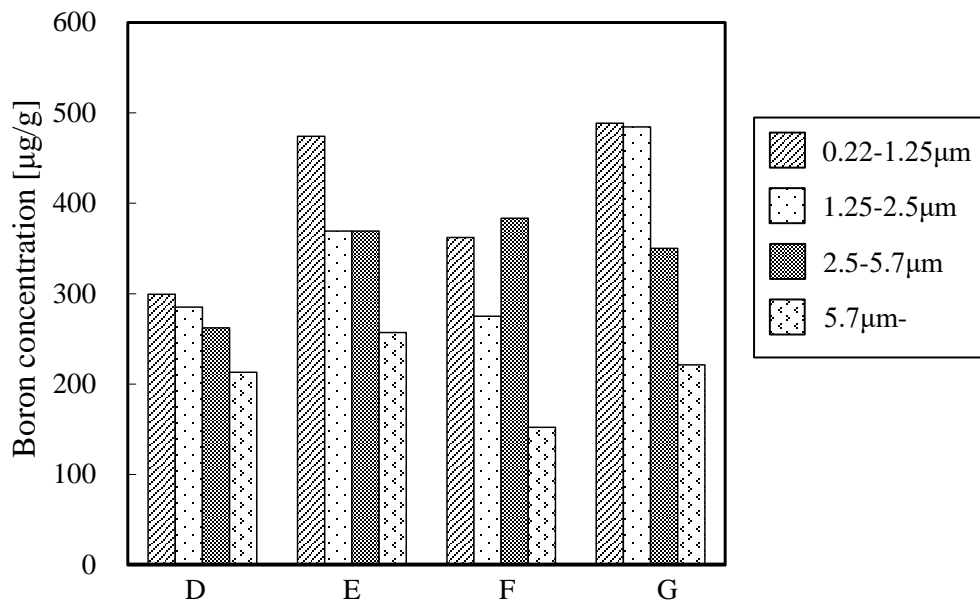
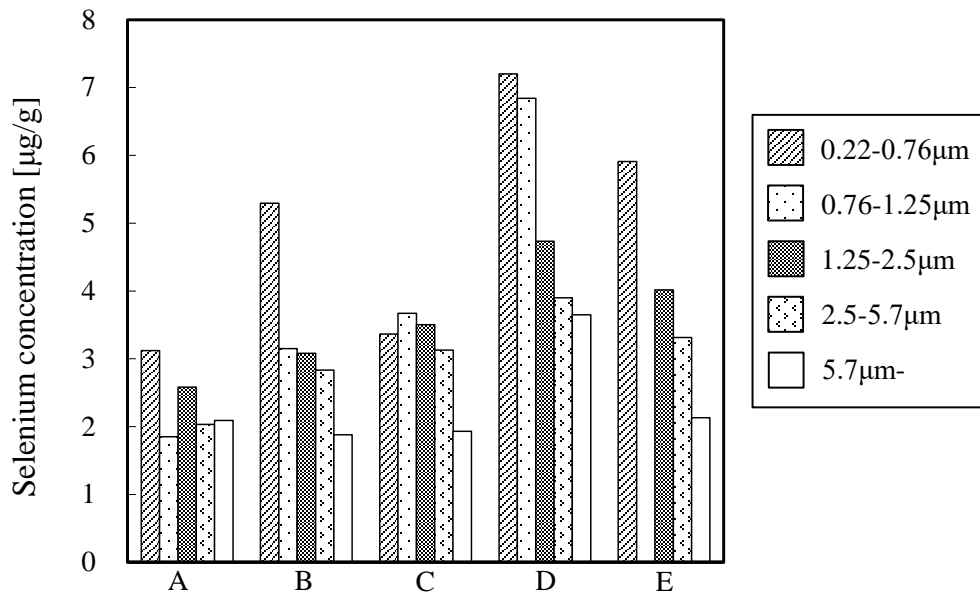


Fig. 3-11 Selenium and boron measurement result in fine particles.

3.4 結言

特に環境中への拡散が懸念されるセレン、ホウ素について、その存在形態に着目し、CFA および微粒子中のこれらの元素の分析手法の最適化を行った。具体的には、MW-AD における前処理条件を検討し、セレンは HF 未添加の条件で前処理可能であること、ホウ素については HF の添加が必要であるが、最適添加量が存在し、少ないと完全分解できず、測定値が低くなり、多すぎるとホウ素とフッ素の揮発性化合物の飛散により測定値が低くなる可能性を明らかにした。また、微粒子中のホウ素は HF の添加量に影響をあまり受けず、HF 未添加の条件でも前処理できる可能性を明らかにした。

検討結果をもとに、今回は HF 添加無の前処理手法を用いて、微粒子への微量元素濃縮を検討した。CFA 中のセレン、ホウ素は微粒子に濃縮することが確認できたが、微粒子への濃縮がプラント内の分配挙動に与える影響はこれまで検討されてきた種々のパラメータと比べるとその影響度は大きくないことを明らかにした。しかし、燃焼試験炉における滞留時間が短く、吸着速度が追い付いていない可能性が考えられたため、今回の挙動データを実機プラントに適用するには注意が必要であると考えられた。

<本章における参考文献>

- [1] J. Wang, T. Nakazato, K. Sakanishi, O. Yamada, H. Tao, I. Saito, Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS, *Anal. Chim. Acta*, 514 (2004), 115.
- [2] Y.-H. Xu, A. Iwashita, T. Nakajima, H. Yamashita, H. Takanashi, A. Ohki, Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Talanta*, 66 (2005), 58.
- [3] R. A. Nadkarni, Applications of microwave oven sample dissolution in analysis, *Anal. Chem.*, 56 (1984), 2233.
- [4] T. Laitinen, H. Revitzer, M. Tolvanen, Trace metal analysis of coal fly ash collected plain and on a quartz fibre filter, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354 (1996), 436.
- [5] M. Bettinelli, S. Spezia, U. Baroni, G. Bizzarri, Determination of Trace Elements in Power Plant Emissions by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Comparison with Other Spectrometric Techniques, *Microchem. J.*, 59 (1998), 203.
- [6] H. Lachas, R. Richaud, E. Jarivis, A. A. Herod, D. R. Dugwell, R. Kandiyoti, Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes, *Analyst*, 124 (1999), 177.
- [7] Z. Mester, M. Angelone, C. Brunori, C. Cremisini, H. Muntau, R. Morabito, Digestion methods for analysis of fly ash samples by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 395 (1999), 157.
- [8] I. Rodushkin, M. D. Axelsson, E. Burman, Multielement analysis of coal by ICP techniques using solution nebulization and laser ablation, *Talanta*, 51 (2000), 743.
- [9] M. L. D. P. Godoy, J. M. Godoy, L. A. Roldao, Determination of Trace Elements in Coal and Coal Ash Samples by ICP-MS, *At. Spectrosc.*, 22(2001), 235.
- [10] K. Swami, C. D. Judd, J. Orsini, K. X. Yang, L. Husain, Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled

- plasma mass spectrometry determination of trace elements, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369 (2001), 63.
- [11] A. Iwashita, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki, Y. Fujita, T. Yamashita, Determination of trace elements in coal and coal fly ash by joint-use of ICP-AES and atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 71 (2007) 251-257.
- [12] N. Noda, S. Ito, The release and behavior of mercury, selenium and boron in coal combustion, *Powder Technology*, 180 (2008) 227-231.
- [13] N. Noda, S. Ito, Y. Nunome, , Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, Volatilization characteristics of boron compounds during coal combustion, *Proceedings of the Combustion Institute* , 34 (2013) 2831-2838.
- [14] Wayne S. Seames, Jost O.L. Wendt, Partitioning of arsenic, selenium, and cadmium during the combustion of Pittsburgh and Illinois #6 coals in self-sustained combustor, *Fuel Processing Technology*. 63 (2000) 179-196.
- [15] Wayne S. Seames, An initial of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion, *Fuel Processing Technology*. 81 (2003) 109-125.
- [16] Wayne S. Seames, Jost O.L. Wendt, Regimes of association of arsenic and selenium during pulverized coal combustion, *Proceedings of Combustion Institute*. 31 (2007) 2839-2846.
- [17] K. Erdog˘du1 and P. Tu˘rker, Effects of fly ash particle size on strength of Portland cement fly ash mortars, *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 1217-1222.

第4章 石炭灰からのセレン等微量元素溶出とエージング効果の検証

4.1 はじめに

石炭や石炭灰中に様々な有害な微量元素が含まれていることは前章までの通りであるが、石炭中の微量元素は燃焼過程で灰中に濃縮される [1]。CFA が埋め立てまたは再利用されると、これらの元素が溶出し、環境問題を引き起こすことがある [2-3]。CFA からの微量元素溶出に関し、既往の研究では、CFA 中のヒ素、ホウ素、クロム、セレンが親水性酸化物を形成しており、オキシアニオン形態で溶出することなどが報告されている [4-5]。

石炭中の微量元素含有量は、産炭国により異なるとされているが、日本は世界有数の石炭輸入国であり、使用される石炭はすべて輸入されている。そのため、石炭火力発電所は複数の産炭国の様々な石炭を使用しているおり、自国の石炭のみが使用されている国と比べ、日本の CFA は多様性という観点で非常に独特な状況にある。本研究室においても、二種類の CFA 試料からのヒ素リーチングとキレート剤添加による CFA 試料からのヒ素リーチングについて報告している [6, 7]。

また、液固比 (L / S) 100 での溶出試験により、様々な CFA からのホウ素およびセレンの溶出を研究し、ホウ素は CFA に含まれるうち、13-77%が、セレンは 11-51%が溶出することを明らかにしている [8]。一方近年、日本では微量元素を多く含む石炭の使用が少なくなってきた。しかし、低微量元素炭に関する溶出挙動の検討例はほとんどない。

また、溶出抑制に着目すると、CFA が湿潤雰囲気曝露されると、可溶性のカルシウム塩やエトリンガイトのようなカルシウム鉱物を形成し、CFA からのオキシアニオン形成元素の溶出が抑制されることが知られている [9-14]。小川らは、この現象を利用した微量元素の水による固定化(エージング)プロセスを提案した [15]。しかし、大気中に CFA が曝露されたときの溶出挙動の経時変化についてはほとんど検討されていない。

そこで、本研究では、さまざまな微量元素についてその溶出挙動を検討するとともに、特に近年日本で使用されている低微量元素(低セレン)の CFA について溶出挙動の詳細を検討した。また、CFA の溶出抑制技術としてエージングプロセスに着目し、さまざまな微量元素(特にセレン)について湿潤雰囲気曝露したときの溶出抑制効果を確認するとともに、エージングによる溶出抑制の影響因子を明らかとし、エージングによる溶出抑制効果を定量的に予測することを試みた。

4.2 実験方法

4.2.1 石炭灰試料

本検討では、石炭火力発電所および燃焼試験炉(乱流燃焼試験炉、詳細は 2.2.2 参照)で採取された23種類の石炭灰(CFA1-23)を使用した。石炭灰性状をTable. 4-1に示す。石炭灰中の主要元素は、灰化した試料を蛍光 X 線分析(X-ray fluorescence; XRF Zetium, PANalytical V.B.社製)にて分析した。微量元素については、マイクロ波酸分解装置(ETHOS1, Mileston Inc. 社製)を用い、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液で前処理を行った。前処理の条件は、既往の検討より明らかになっている石炭中のセレンを含む微量元素を測定するための条件を用いた[16]。前処理後の溶液について、カドミウム、クロム、鉛は ICP-MS (7500cx, Agilent 社製)、水銀は、加熱気化原子吸光分析(HV-AAS, 日本インスツルメンツ社製)、ヒ素、セレンは水素化物原子吸光分析(HG-AAS; HYD-20, 日本ジャーレルアッシュ社製、Solar S2 spectrometer, Thermo Scientific 社製)、ホウ素、カルシウムは ICP-AES (PERKIN ELMER Optima3100)を用いて分析した。

4.2.2 エージング処理

4.2.2.1 湿潤雰囲気でのエージング(以下、Method A)

一定の湿度を得ることができる飽和塩溶液を用いて恒湿デシケーターを作成した。無機塩の飽和水溶液と共存し、平衡状態にある気体の相対湿度はその水溶液の溶質の種類と温度によって決まるため、一定の相対湿度に保つことができる。今回は高湿度の環境を作ることができる硫酸カリウムの飽和水溶液をシャーレに入れデシケーターの底に設置した。実際のデシケーター内は約 23 度で湿度 90%以上を保った。この恒湿デシケーター内に石炭灰試料をいれエージングを行った。エージング期間は 1 週間、2 週間、3 週間、4 週間、6 週間、8 週間で行った。

4.2.2.2 水添加によるエージング(以下、Method B)

水添加によるエージング方法は小川らの検討を参考にした[15]。石炭灰試料を 3.00 g 秤量

し遠沈管の中に入れ、さらに遠沈管に超純水を1.2 ml加えた(含水率28.6%)。このとき遠沈管の中の石炭灰に均等に超純水が触れるようにするために遠沈管を振って混ぜた。その後遠沈管に栓をして室温で3日間、1週間、4週間のそれぞれの期間エージングを行った。

Table 4-1 Properties of CFAs.

CFA	Major element (mg/g)						Trace element ($\mu\text{g/g}$)			
	Al	Ca	Fe	Mg	Si	S	As	B	Cr	Se
1	170	36.8	40.9	11.7	288	6.0	24.3	1110	123	35.3
2	124	45.1	38	9.3	320	4.3	9.3	341	140	5.7
3	181	45	37.9	13.3	293	6.1	7.5	1230	128	69.8
4	150	22.5	44.2	8.6	453	2.4	12	577	130	2.7
5	115	3.2	17.8	3.9	318	0.5	19.1	110	70.1	8.9
6	128	8.8	25.5	4.5	394	0.5	2.3	134	50.5	4
7	186	18.1	31.3	5.1	246	4.8	31.7	702	68	6
8	125	29.5	44.7	8.4	229	2.3	31.8	229	72.3	2.5
9	98.7	6.2	25.6	5.4	269	1.6	32	144	44.8	1.5
10	123	2.1	10.6	3.3	144	0.2	30.5	1370	128	1.2
11	122	27.2	16.1	8.4	317	7.7	32.7	232	46.4	1.7
12	151	14.4	37.5	6.0	282	0.4	a)	a)	a)	3.1
13	158	15.9	40.2	6.5	247	0.5	a)	a)	a)	2.6
14	117	6.5	18.7	3.3	317	0.1	a)	a)	a)	2.8
15	158	36.9	29	7.6	248	0.9	a)	a)	a)	2.6
16	150	38.2	30.5	8.6	242	1.2	a)	a)	a)	2.4
17	87.7	164	17.1	8.4	236	11.9	a)	a)	a)	1.5
18	150	34.0	25.9	8.9	253	0.9	a)	a)	a)	2.2
19	136	24.7	20	6.5	280	0.6	a)	a)	a)	0.2
20	72.1	168	15.1	8.5	257	12.2	a)	a)	a)	1.5
21	129	22.8	15.3	7.6	293	0.2	a)	a)	a)	2.7
22	129	2.2	10.7	3.2	317	0.1	a)	a)	a)	0.1
23	130	36.2	19.4	10.7	275	0.6	a)	a)	a)	0.3

a) Not measurement.

4.2.3 溶出試験

溶出試験については、環境庁告示 46 号溶出試験法に準拠して行った。液固比(L/S 比)は 10、すべての過程を室温で行った。未処理の石炭灰の溶出試験では、30ml/3g、エージング Method A 後の溶出試験は 10 ml/1 g で実施した。なお、エージング Method B 後の溶出試験は、エージング処理の際に添加した超純水を含めて液固比が 10 となるよう、30ml/3g で実施した。振とう器(YAMATO Shaker SA31)を用いて室温(24-25°C)で 24 時間振とうを行った後、吸引ろ過によりろ液と残さに固液分離を行った。固液分離後の溶液については、4.2.2 と同様に、カドミウム、クロム、鉛は ICP-MS (7500cx, Agilent 社製)、水銀は、加熱気化原子吸光分析(HV-AAS, 日本インスツルメンツ社製)、ヒ素、セレンは水素化物原子吸光分析(HG-AAS; HYD-20, 日本ジャーレルアッシュ社製、Solar S2 spectrometer, Thermo Scientific 社製)、ホウ素、カルシウムは ICP-AES (PERKIN ELMER Optima3100)を用いて分析した。

4.2.4 X 線回折分析 (XRD)

エージング処理前後における、カルシウム鉱物の形態を検討するため、XRD 分析を実施した。恒湿デシケーターを用いてエージング処理を行った石炭灰においては、シャーレから直接 2~3 g ほど採取した石炭灰を使用した。水添加によってエージング処理を行った石炭灰においてはろ過後にろ紙の上に残ったものと、遠沈管内に残ったものとも 2 日間真空乾燥を行い、乳鉢・乳棒をもちいて塊になったものを細かくした石炭灰を使用した。分析は鹿児島大学機器分析施設に設置の蛍光 X 線装置 (PANalytical X'Pert PRO MPD)を使用した。

4.2.5 熱重量分析

エージング処理後の石炭灰について、水和鉱物の存在を確認することを目的に、熱重量分析を実施した。10mg の試料を窒素雰囲気下にて、15°C/min で加熱したときの重量減少を測定した。

Thermo-gravity analyzer

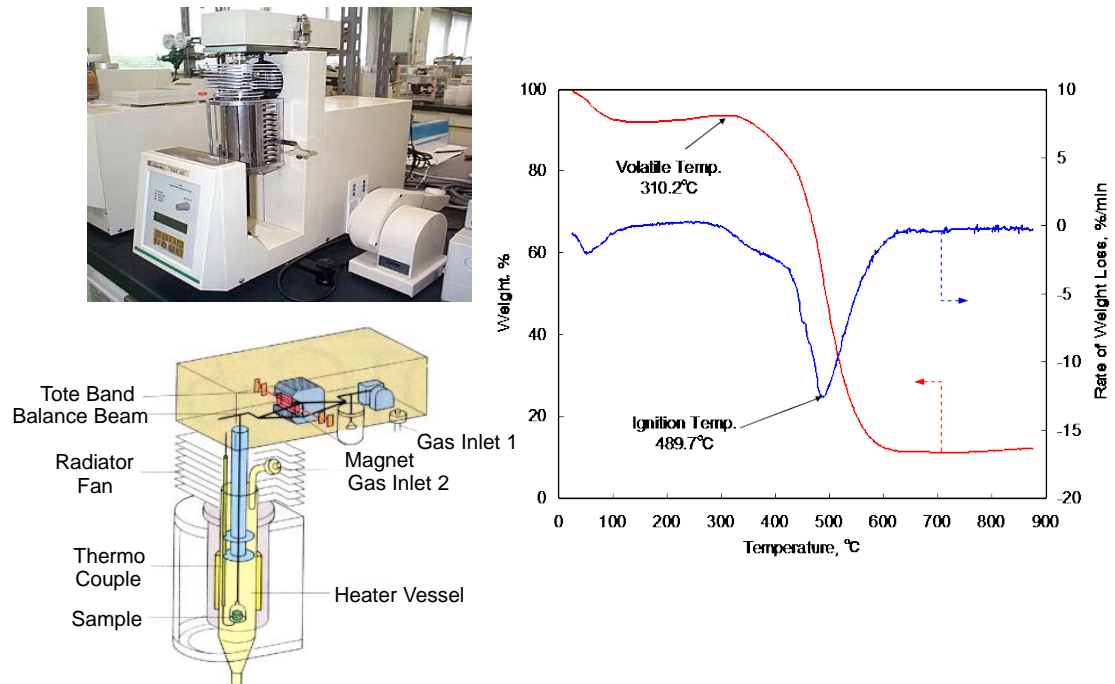


Fig. 4-1 Schematic of thermo-gravity analyzer (TGA)

4.3 結果および考察

4.3.1 CFA からの微量元素溶出挙動の検討

本項では、Table. 4-1 に示した試料のうち、CFA1-11 の 11 試料を用いて CFA からの微量元素溶出挙動を検討した。Table. 4-2 に 7 種類の微量元素(ヒ素、ホウ素、カドミウム、クロム、水銀、鉛、セレン)の溶出量及び溶出液の pH を示す。

カドミウム、水銀、鉛は CFA からほとんど溶出しなかった。一方で、ヒ素、クロムの溶出量は灰の有効利用時に適用される土壤汚染対策法における溶出基準(ヒ素:0.01 mg/L および六価クロム:0.05mg/L)を超過する場合があったが、埋め立て処分時に適用される廃棄物処理法における溶出基準(ヒ素:0.3 mg/L および六価クロム:1.5 mg/L)を超過するものは存在しなかった。一方で、ホウ素の溶出は、土壤汚染対策法の溶出基準である 1 mg/L を大幅に超過していた(基準値の 2-60 倍)。CFA から溶出したホウ素が水生生物に対して悪影響を及ぼす可能性があると考えられた [17]。なお、廃棄物処理法では、ホウ素の溶出基準は存在しない。次に、セレンの溶出についてはすべての CFA サンプルの溶出量が土壤汚染対策法の溶出基準である 0.01 mg/L を超過し、特に CFA-1 および 3 は廃棄物処理法における溶出基準(0.3 mg/L)も満たすことができなかった。

このことから、灰からの溶出について、ヒ素、クロム、ホウ素、セレンについては基準値を超過する場合があり、特にホウ素については灰の有効利用、セレンについては灰の有効利用ならびに埋め立て処分時にこれらの元素の溶出基準を超過するケースが多く、特に注意する必要があることが明らかとなった。

Table. 4-2 Leaching of Trace Elements from Original CFA by Leaching Test

CFA	Trace elements concentration of leachate [mg/L]										Final pH
	As	B	Cd	Cr	Hg	Pb	Se				
1	0.003	39.3	N. D.	0.45	N. D.	N. D.	0.74				10.1
2	N. D.	4.75	N. D.	0.35	N. D.	N. D.	0.11				12.1
3	N. D.	43.1	N. D.	0.24	N. D.	N. D.	1.3				11
4	0.011	21.9	N. D.	0.29	N. D.	N. D.	0.06				7.9
5	0.003	3.23	N. D.	0.06	N. D.	N. D.	0.19				6.6
6	0.008	3.21	N. D.	0.05	N. D.	N. D.	0.13				6.8
7	0.002	26.4	N. D.	0.08	N. D.	N. D.	0.02				5.1
8	N. D.	2.08	N. D.	0.12	N. D.	N. D.	0.04				13.2
9	N. D.	2.33	N. D.	0.04	N. D.	N. D.	0.03				11.9
10	N. D.	64.9	N. D.	0.2	N. D.	N. D.	0.03				12.3
11	N. D.	4.01	N. D.	0.04	N. D.	N. D.	0.02				13.6
Standards	Soil	0.01	1	0.01	0.05 ^{b)}	0.0005	0.01				0.01
[mg/L]	Landfill	0.3	0.3	1.5 ^{b)}	0.005	0.3	0.3				0.3

a) N. D. means not detected.

b) Standard for hexavalent species.

次に、灰からの溶出が確認された 4 元素(ヒ素、ホウ素、クロム、セレン)の溶出挙動を検討するため、CFA 中の微量元素含有量と CFA からの微量元素溶出量の関係について検討した。結果を Fig. 4-2 に示す。ヒ素の溶出量(Fig. 4-2(a))は、CFA のヒ素含有量との相関は確認されなかった。クロムの溶出量(Fig. 4-2(c))は、CFA のクロム含有量と弱い相関が確認された。一方で、ホウ素およびセレンの溶出量(Fig. 4-2(b), (d))は、CFA のこれらの含有量と相関関係があることが示された。

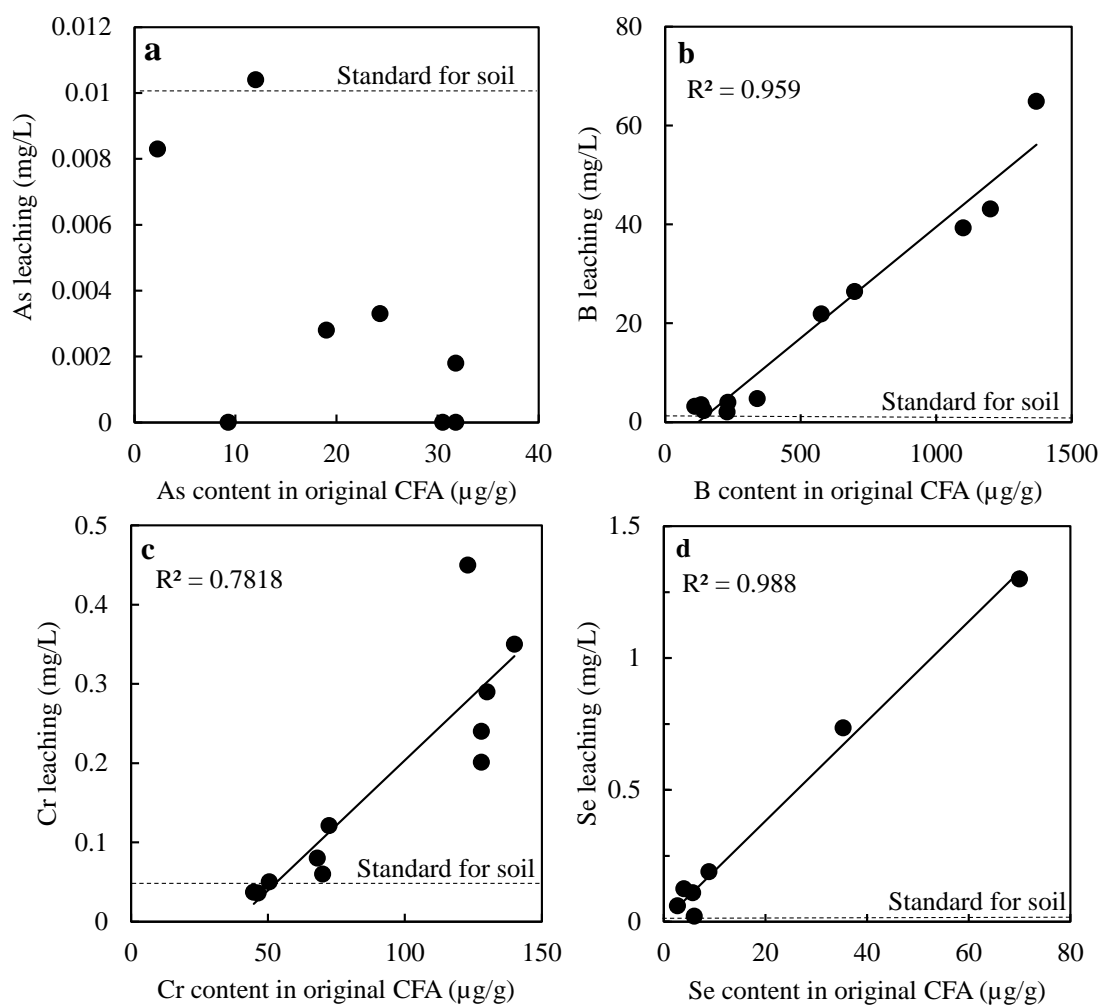


Fig. 4-2 Leaching of a) As, b) B, c) Cr, and d) Se from original CFA samples by leaching test in Notification No. 46 of the Japan Environment Agency.

次に、これらの微量元素のうちセレンに着目し、低セレン CFA からの微量元素溶出挙動を検討した。本項では、Table. 4-1 に示した試料のうち、CFA12-23 の 12 試料を用いた。CFA 中

のセレン含有量と CFA からのセレン溶出量の関係について検討した。結果を Fig. 4-3 に示す。Fig. 4-2 の結果と同様に、セレンの溶出量は、CFA のセレン含有量と相関関係があることが示された。一方で、CFA によってセレン含有量と溶出量にばらつきがあったため、その影響因子を検討した。

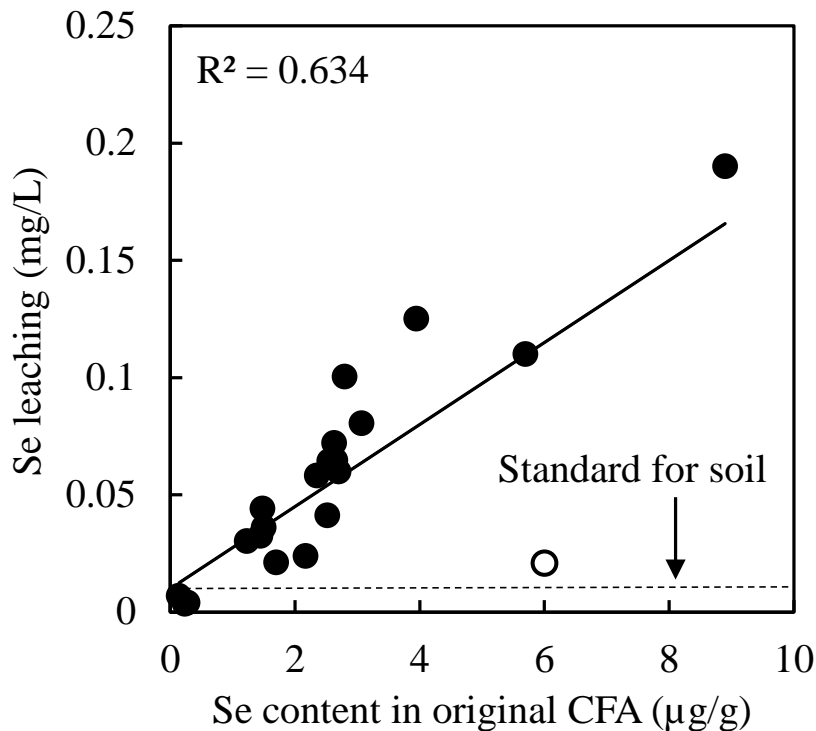


Fig. 4-3 Leaching of Se from original CFA from coal with low Se level by leaching test in Notification No. 46 of the Japan Environment Agency.

CFA の溶出試験においては、セレンをはじめとする微量元素だけでなく、カルシウムやマグネシウム、硫酸 (SO_4^{2-}) なども溶出し [18]、これらは微量元素よりも含有量、溶出量が多いため、微量元素溶出に影響を与える可能性が高い。特に、これらの元素の溶出は溶出液の pH に影響する [19] ことから、溶出液 pH とセレンの溶出率の関係を検討した。検討結果を Fig. 4-4 に示す。その結果、pH 10 以上の領域においては、pH の上昇に伴いセレンの溶出率が低減することが明らかとなった。これは、セレンとカルシウムなどが難溶性の化合物を形成したことが要因として考えられた。

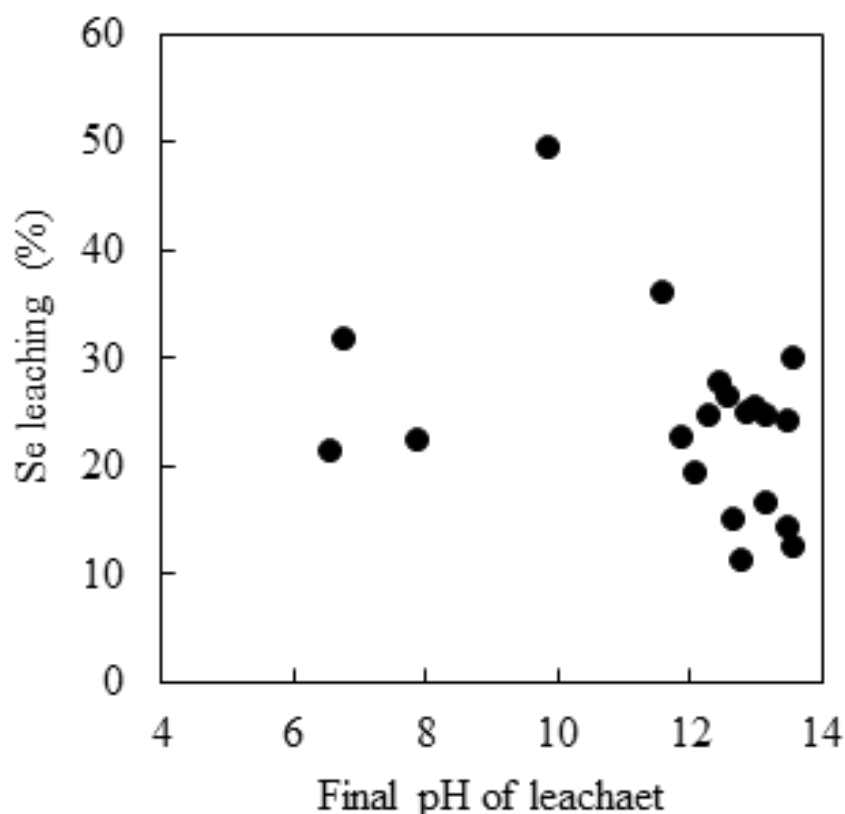


Fig. 4-4 Plot of % leaching of Se vs. final pH of leachate.

4.3.2 エージングプロセスによる CFA からの微量元素溶出低減

4.3.1 で検討した溶出試験において、各種基準値の超過が懸念されたクロム、ホウ素、セレンについて、エージングによる溶出抑制効果と経時変化を確認した。併せて、4.3.2 において溶出への影響因子と考えられた pH についても測定を実施した。結果を Fig. 4-5 に示す。

クロムは、エージングによる溶出抑制効果は確認されなかった。一方で、ホウ素は CFA10 を除き、溶出抑制効果が確認できた (CFA11:38%, CFA8:77%, CFA9:84%)。また、ホウ素はエージング初期には溶出抑制が進むが、7 日目以降は溶出挙動に大きな変化がないことがわかった。セレンについては溶出抑制すべての CFA において、エージングによる溶出抑制効果が確認できた。(CFA11:13%, CFA8:21%, CFA10:52%, CFA9:78%) また、セレンはホウ素と異なりエージングによる溶出抑制が徐々に進行することがわかった。

クロムにおいてエージングによる溶出抑制効果が確認されなかった理由は、クロム酸イオンのイオン半径が硫酸イオンやセレン酸イオンと異なることが原因として考えられた。

一方、エージング処理に伴い、溶出液の pH は下がった。CFA からの溶出挙動検討では、

pH の上昇に伴い溶出が抑制される結果となっており、エージング処理による溶出抑制はこれまでに検討してきた溶出挙動とは異なると考えられた。

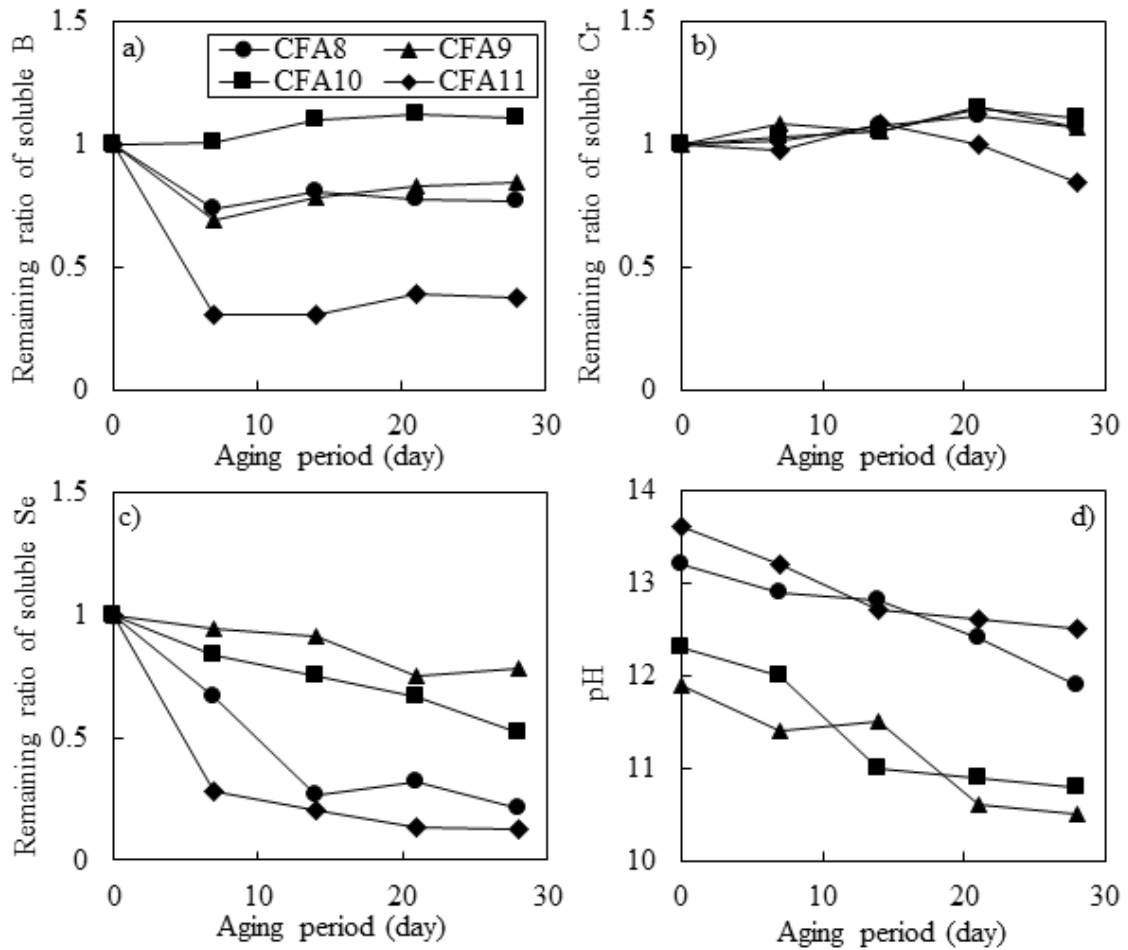


Fig. 4-5 Relation between aging period and soluble B, Cr, and Se from aged CFA samples and pH in leachate by leaching test: a) B, b) Cr, and c) Se, aging was carried out by method A.

次に、これらの微量元素のうちセレンに着目し、エージングによる低セレン CFA からのセレンの溶出抑制効果および経時変化を確認した。また、エージングの種類として、加水条件によるエージング (Method B) の挙動も確認した。実際の石炭灰は、屋外に貯蔵されるため、風雨にさらされることが想定される。そのため、Method A の湿潤雰囲気よりも実際に近い加水条件 (method B) についても検討が必要と考えたためである。

Fig. 4-6 に、エージング Method A における溶出量の経時変化を示す。低セレン CFA においても前記結果と同様、すべてのサンプルにおいて溶出抑制の効果を経時的に確認することが

できた。しかし、溶出抑制の度合いはサンプル種によって大きく異なることが明らかとなった。原因としては、エトリンガイトの生成が考えられた。CFA が湿潤雰囲気暴露されると、可溶性のカルシウム塩やエトリンガイトのようなカルシウム鉱物を形成すると、CFA からのオキシアニオン形成元素の溶出が抑制されることが知られている[20]。そこで次節で、CFA 中のエトリンガイトの生成の確認およびエージング処理によるセレンの溶出抑制効果の関係を検討することとした。

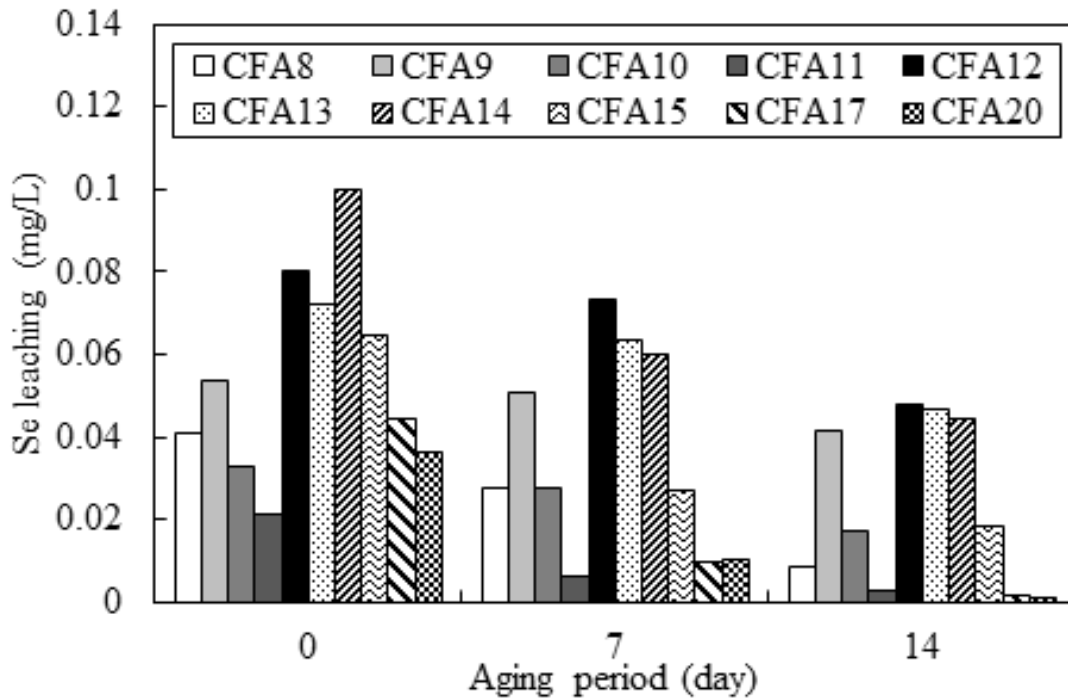


Fig. 4-6 Leaching of Se from original and aged CFA samples obtained from coal with low Se level, aging was carried out by method A.

次に、加水条件のエージング (Method B) を低セレン CFA (CFA8-11) に適用した結果を Fig. 4-7 に示す。実 CFA で想定される貯蔵環境に近い状態でも、セレンの溶出抑制が起こることが確認された。また、特に CFA の溶出 pH が高いほど、エージングによる溶出抑制効果が高くなることが分かった。

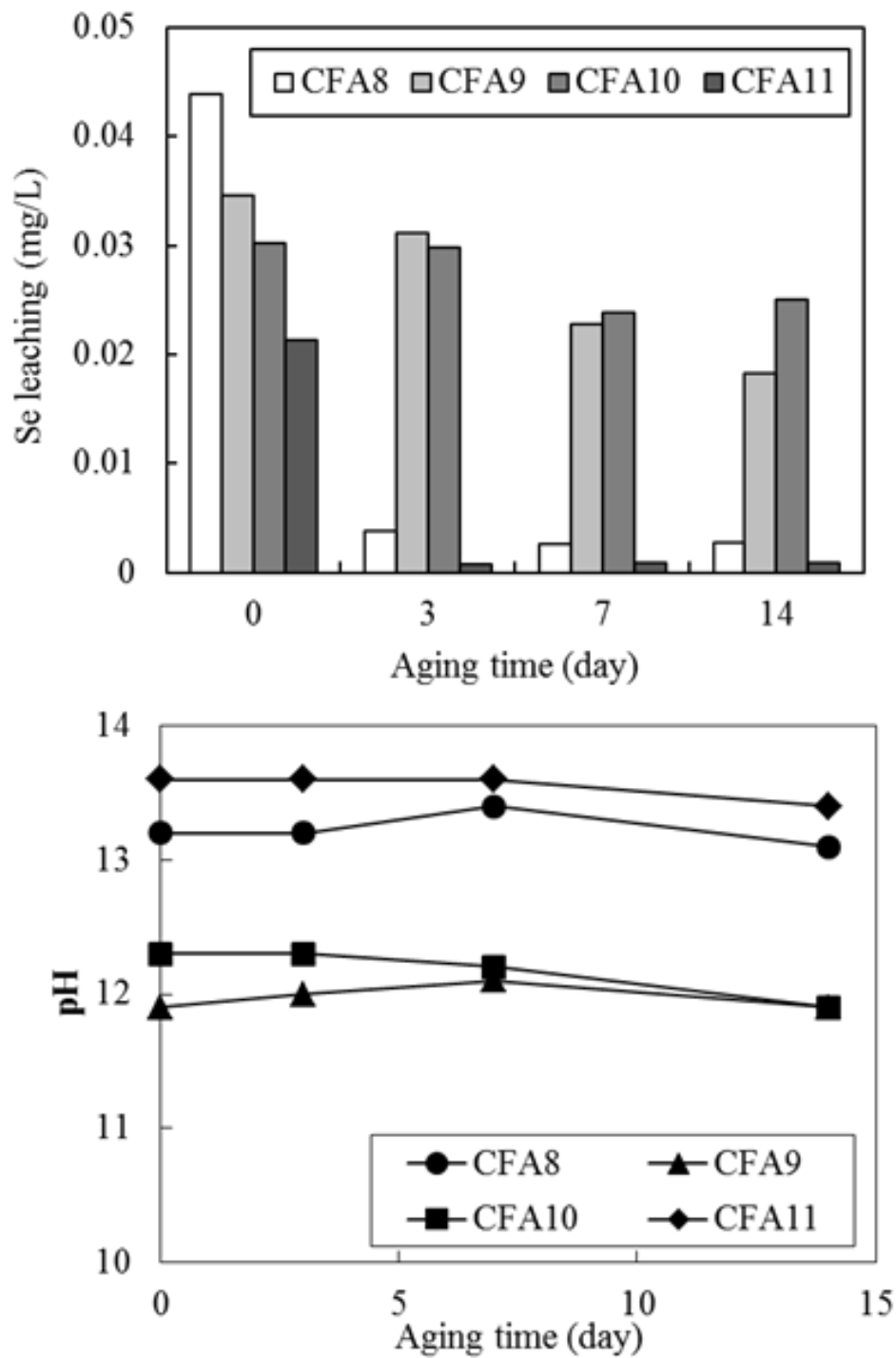


Fig. 4-7 Leaching of Se from original and aged CFA samples obtained from coal with low Se level and pH in leachate, aging was carried out by method B.

4.3.3 XRD と TG によるエトリンガイトの分析、間接定性

4.3.2 までで確認できたエージングによる溶出抑制について、メカニズムの検討を実施した。具体的には前節で既述した通り、エトリンガイトをはじめとするカルシウム鉱物の生成がメカニズムの 1 つとして考えられた。想定されるメカニズムを Fig. 4-8 および Fig. 4-9 に示す。図に示すように、エトリンガイト生成において、硫酸イオンの一部がセレン酸イオンに置換されることで、エトリンガイト中にセレンが固定化され、溶出が抑制される、もしくは、亜セレン酸イオンがエトリンガイト中のカルシウムと結合し、溶出が抑制されると考えられる。

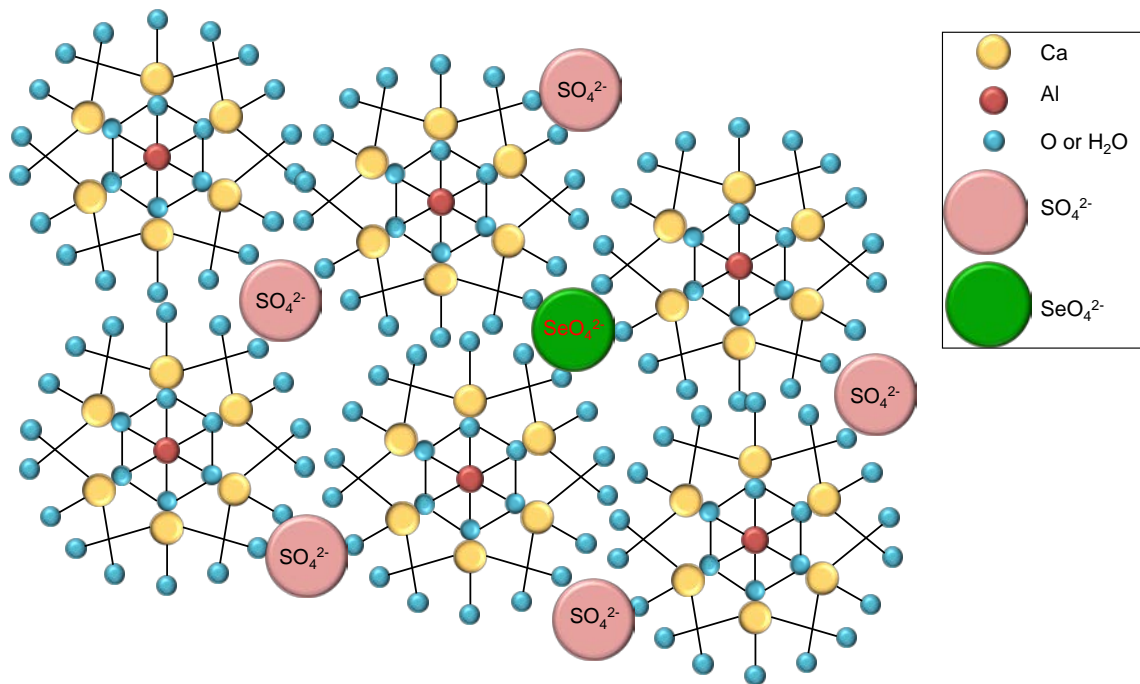


Fig. 4-8 Reduction mechanism of selenium leaching from CFA by aging process (1)

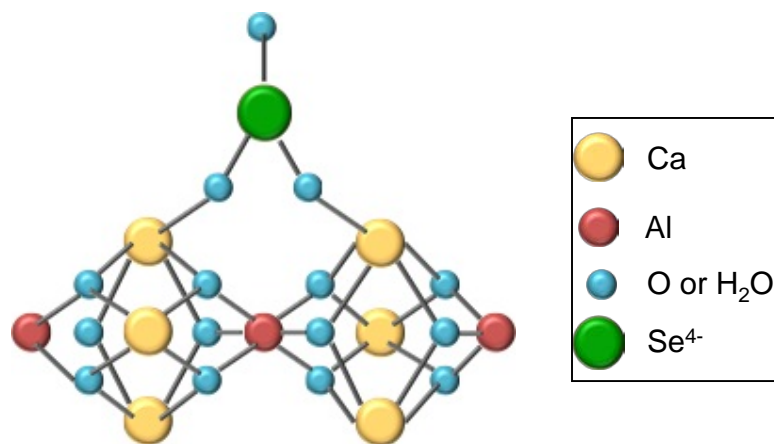


Fig. 4-9 Reduction mechanism of selenium leaching from CFA by aging process (2)

そこで、今回対象としたCFAについて、XRDを用いてエージングによるエトリンガイトの生成有無を確認した。Fig. 4-10 に、CFA11、CFA20 のエージング前後の XRD スペクトルを示す。エージングによる溶出抑制がみられたCFA11、CFA20 について、エージング後の試料からエトリンガイトのピークが検出された。また、溶出抑制効果が高かったCFA20 のほうがエトリンガイトを多く生成していた。

また、エトリンガイトをはじめとする水和鉱物の存在を確認するため、熱重量分析も併せて行った。エトリンガイトの脱水温度は 500°C程度であり、表面水の蒸発温度よりも十分に高い。また、石炭灰は 1400°C～1500°C近くの高温場にさらされているため、熱重量分析を実施しても 500°Cで重量減少に寄与する物質は残っていないと考えられる。そのため、水和鉱物の生成が確認できる可能性があると考えた。熱重量分析の分析結果を Fig. 4-11 に示す。その結果、熱重量分析で水和鉱物の脱水と考えられる重量減少が確認された。また、溶出抑制効果が高かったCFA20 のほうが脱水による重量減少がより顕著に生じていた。

これらの手法を用いて、エージング後のCFA 試料には、エトリンガイトをはじめとする水和鉱物が生成することを確認することができた。

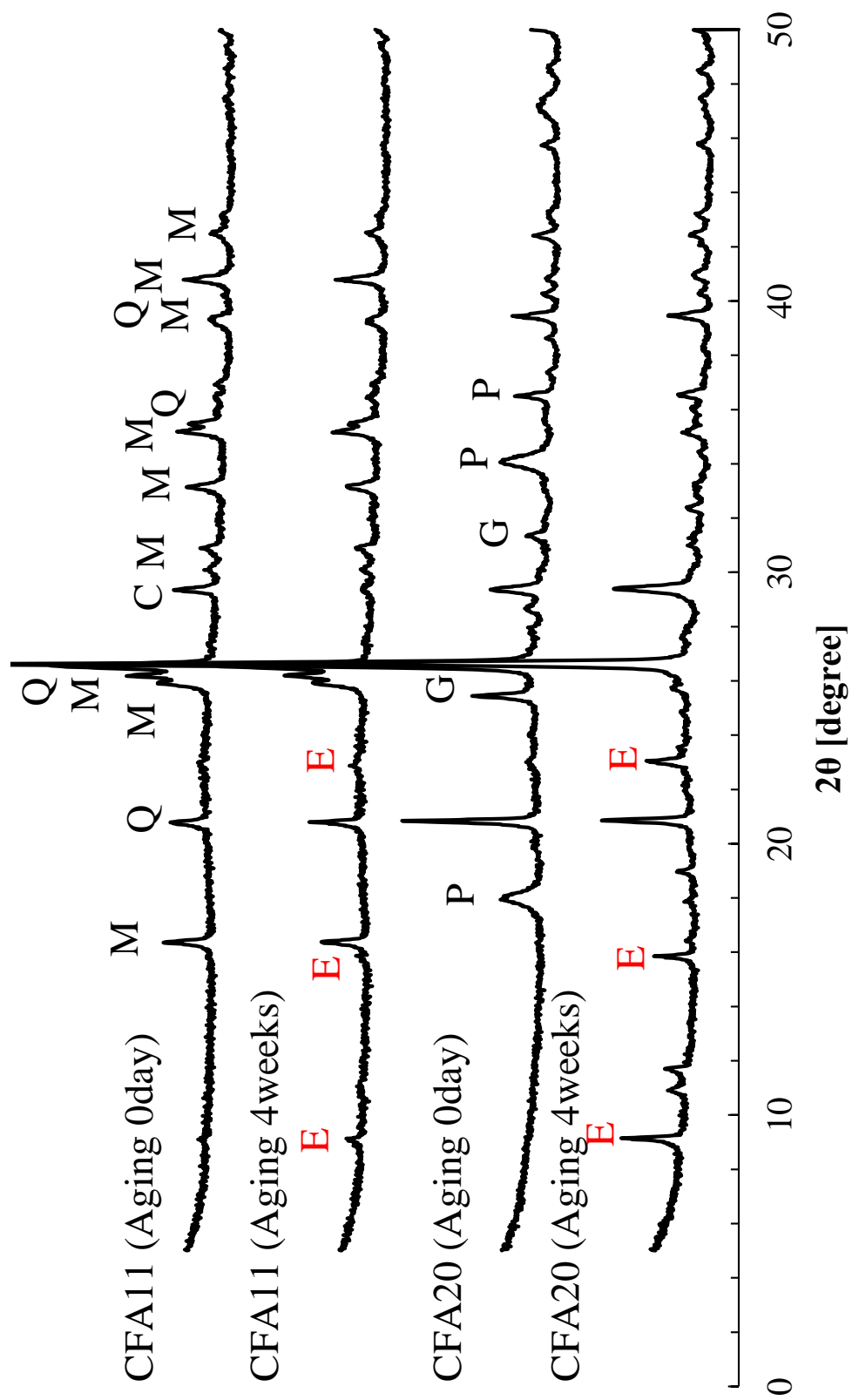


Fig. 4-10 XRD analyses of CFA11 and CFA20 samples.

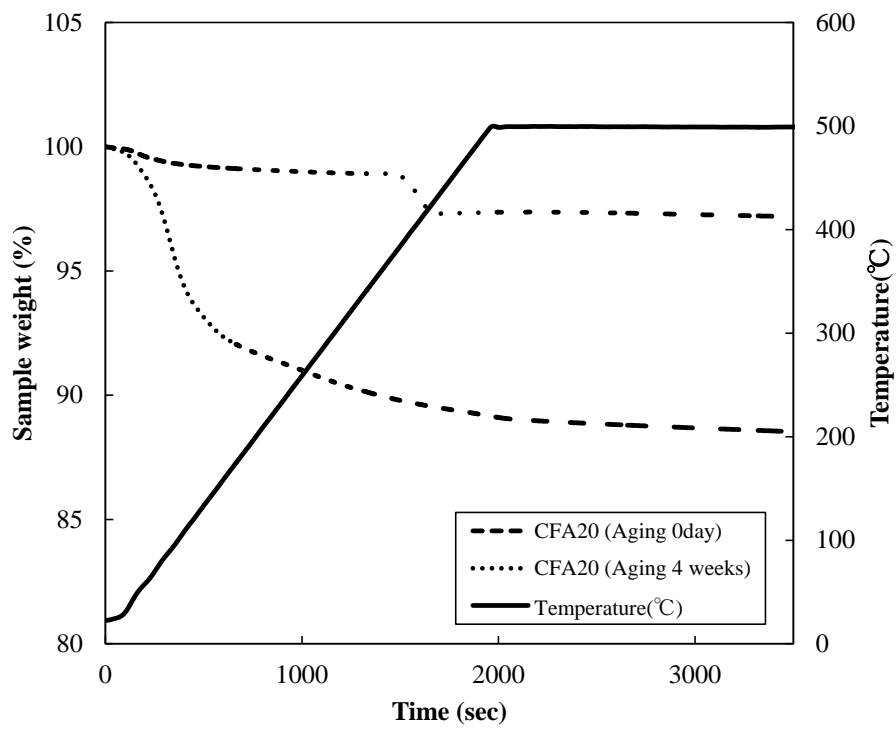
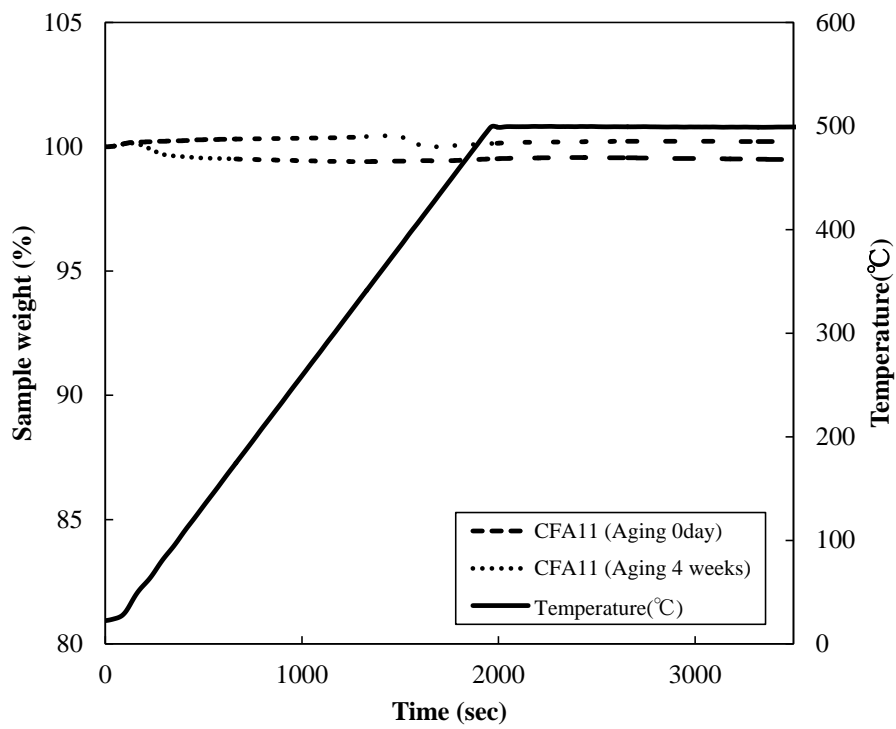


Fig. 4-11 Measurement result of CFA by TGA (CFA11, CFA20)

4.3.4 セレンの溶出低減に関する影響因子の検討

4.3.3 において、XRD および TG でエトリングイトや水和鉱物の生成が確認されたが、セレン溶出抑制効果の高い CFA と低い CFA が存在しており、抑制効果に違いが生じる理由は明らかになっていない。そこで、CFA の性状をもとに、エトリングイト理論生成量とセレンの溶出抑制効果の関係性を検討した。エトリングイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) を構成する原子としては、Al, Ca, S が挙げられる。S はこれら 3 元素のうち CFA 中の含有量が最も少ない。そこで、最も含有量が少ない S が、すべてエトリングイト生成に寄与すると仮定し、エトリングイト理論生成量を算出した。そして、算出したエトリングイト理論生成量と、エージング 4 週間 (Method B) 後の溶出削減率との関係を検討した。結果を Fig.4-12 に示す。

その結果、CFA 中の硫黄含有量から推定されるエトリングイト理論生成量と、エージング処理による CFA からのセレン溶出抑制効果には相関が見出された。以上より、CFA 中の組成から、エージングによるセレン溶出削減効果を予測できることが示唆された。

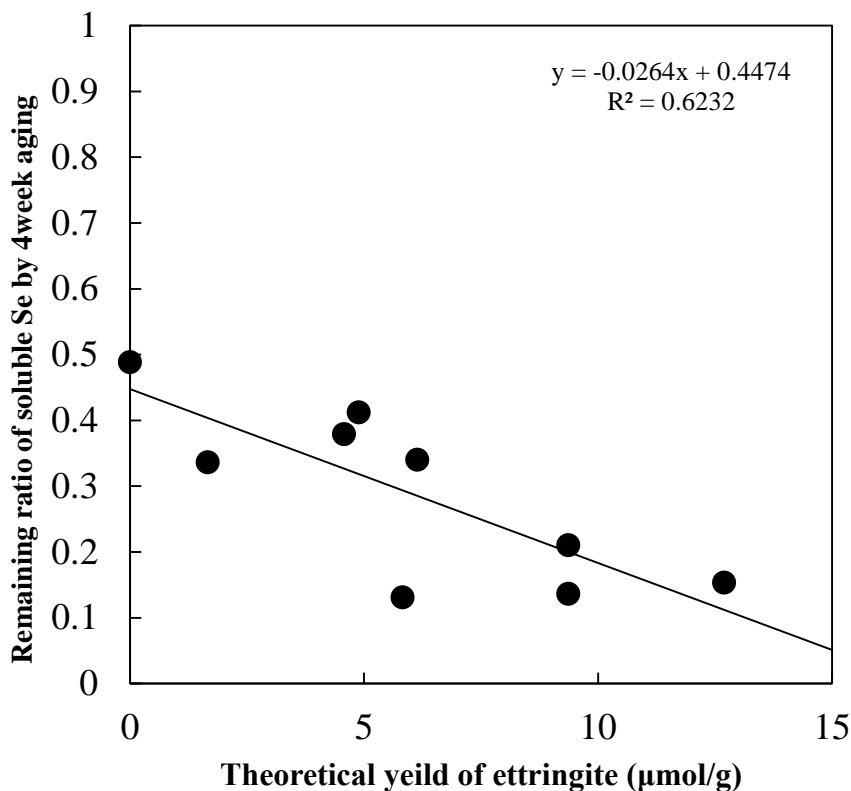


Fig. 4-12 Plot of Remaining ratio of soluble Se by 4week aging (%) vs. Theoretical yield of ettringite.

4.4 結言

石炭灰中の微量元素に着目し、セレンをはじめとする微量元素の溶出挙動を検討するとともに、近年、日本で使用されている低セレン炭の石炭灰に着目し、セレンの溶出挙動を詳しく解析した。併せて、エージング処理によるセレンをはじめとする微量元素の溶出抑制技術に着目し、エージングによる微量元素溶出抑制への影響因子を検討すると共に、エージングによる溶出抑制効果を定量的に予測することを試みた。実験には、発電所や燃焼試験炉で採取された 23 種類の石炭灰を用いた。溶出試験を行い、各元素の溶出特性を把握するとともに、セレンは土壤汚染対策法で規制される溶出基準値を超過する 경우가多く、環境への拡散が懸念されることを確認した。また、低セレン炭の石炭灰からのセレン溶出挙動を検討し、低セレン炭でもセレン含有量が溶出量に依存すること、溶出液の pH が 10 以上のとき、pH の上昇に伴いセレンの溶出が減少することを明らかにした。また、各元素のエージングによる溶出抑制効果を確認し、特にホウ素やセレンは試料に依らずエージングの効果が高いことを明らかにした。また、エトリンガイト理論生成量とセレンの溶出削減効果には相関があり、CFA の組成から、エージングによるセレン溶出削減効果を予測できる可能性を見出した。

<本章における参考文献>

- [1] Davidson, R.M.C., L. B., Trace elements in coal. IEA Coal Research, IEAPER/21. (1996)
- [2] Pandey, V.C. and N. Singh, Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 136 (2010), 16-27.
- [3] Jones, D., The leaching of major and trace elements from coal ash, in *Environmental aspects of trace elements in coal.*, Springer. (1995) 221-262.
- [4] Jones, K.B., L.F. Ruppert, and S.M. Swanson, Leaching of elements from bottom ash, economizer fly ash, and fly ash from two coal-fired power plants, *International Journal of Coal Geology*, 94 (2012), 337-348.
- [5] Cornelis, G., et al., Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry*, 23(2008), 955-976.
- [6] X. -H. Xu, T. Nakajima, A. Ohki, Adsorption and removal of antimony from aqueous solution by an activated alumina 1. Adsorption capacity of adsorbent and effect of process variables, *Toxicol. Environ. Chem.*, 81 (2001a), 55.
- [7] X. -H. Xu, T. Nakajima, A. Ohki, Adsorption and removal of antimony from aqueous solution by an activated alumina 2. Adsorption rate and column operation with adsorption and desorption cycles, *Toxicol. Environ. Chem.*, 81 (2001b), 69.
- [8] A. Iwashita, Leaching characteristics of boron and selenium for various coal fly ashes., *Fuel*, 84(2005), 479-485.
- [9] Lokeshappa, B. Behaviour of Metals in Coal Fly Ash Ponds. *International Conference on Environmental Science and Development (Icesd 2012)*, 1 (2012), 34-39.
- [10] Lokeshappa, B. and A.K. Dikshit, Fate of metals in coal fly ash ponds. *International Journal of Environmental Science and Development.*, 3(2012), 43.

- [11] Catalano, J.G., et al., Metal release and speciation changes during wet aging of coal fly ashes. *Environmental science & technology*., 46(2012), 11804-11812.
- [12] Khodadoust, A.P., et al., Leaching Characteristics of Arsenic from Aged Alkaline Coal Fly Ash Using Column and Sequential Batch Leaching. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(2011), 2204-2213.
- [13] Ward, C.R., et al., Element mobility from fresh and long-stored acidic fly ashes associated with an Australian power station. *International Journal of Coal Geology*, 80(2009), 224-236.
- [14] Wang, T., et al., Leaching characteristics of arsenic and selenium from coal fly ash: role of calcium. *Energy & Fuels*, 23(2009), 2959-2966.
- [15] Ogawa, Y., et al., Immobilization of B, F, Cr, and As in alkaline coal fly ash through an aging process with water. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(2014), 6757-6770.
- [16] A. Iwashita, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki, Y. Fujita, T. Yamashita, Determination of trace elements in coal and coal fly ash by joint-use of ICP-AES and atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 71 (2007) 251-257.
- [17] Environment, J.M.o.t., Profiles of the initial environmental risk assessment of chemicals, vol.6, Result of the initial ecological risk assessment of chemicals (11 substances), 8. Boron and its compounds (2008).
http://www.env.go.jp/en/chemi/chemicals/profile_erac/index.html#vol6.

第5章 総括

本研究では、石炭燃焼プラントにおける微量元素の分配挙動と石炭灰からの溶出挙動解明と題し、石炭燃焼におけるセレンやホウ素に着目し、プラント内での分配や石炭灰からの溶出など石炭燃焼に伴う微量元素の挙動を系統的にまとめた。

第1章は緒論であり、我が国の一次エネルギー供給における石炭の位置づけ、石炭利用における一般的な課題や微量元素に関する課題などを明確にした上で、セレンやホウ素をはじめとする微量元素の法規制、燃焼に伴う微量元素の揮発挙動、石炭灰への微量元素吸着挙動、石炭灰からの微量元素溶出挙動に関して既往の研究例を解説し、するとともに、本研究の意義を明らかにし、本研究の目的および構成を述べた。

第2章では、石炭燃焼プラント内のセレン挙動のうち、石炭燃焼におけるセレンの灰への分配について、既往の研究で開発した排ガス中のセレン分析手法を用いて、燃焼試験炉でその挙動を検討した。実験には、セレン含有量や燃料比、灰組成などの性状が異なる5種類の石炭を用い、セレンの灰への分配挙動について、石炭性状や燃焼条件、温度の影響を評価した。プラント内において、温度の低下に伴い固相中セレンの割合が増えることが確認された。これは、温度の低下に伴い気相中セレンが粒子に吸着し、固相中セレンに変化したものと考えられる。しかし、温度低下に伴うこれらの変化は炭種によって傾向が大きく異なることから、これらの影響因子を検討した。その結果、高温部（300℃以上の領域）では、石炭灰中のCaやFeと気相中セレンが化学反応を起こしていること、低温（300℃以下の領域）では、灰の表面に物理吸着している可能性が示唆された。このことから、同じ石炭を燃焼しても、燃焼条件によりそのプラント内の分配が大きく異なることを明らかにした。また、燃焼条件による分配変化の影響は、高温での化学反応より寄与が大きいことも明らかとなった。

第3章では、石炭灰や微粒子中に含まれるセレンやホウ素について、これまでに明らかにした灰への分配挙動から灰中に含まれる化学形態を考慮した上で、石炭灰中のセレ

ンやホウ素を分析するための最適な前処理条件を検討した。具体的には、実機発電所や燃焼試験炉で採取した灰を用いて、石炭灰の成分の違いに着目した検討を実施した。これまでの検討では、石炭灰中の微量元素を分析するには、試料中のシリカやアルミナなどを完全分解するためにフッ酸を使用してきたが、石炭灰や微粒子中に含まれるセレンは、表面に吸着しているものがほとんどであり、フッ酸を用いた完全分解を行う必要がないこと、一方でホウ素は、石炭灰中の酸性成分 (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) およびアルカリ成分 (Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O) の量によって前処理時に必要なフッ酸の量が異なることを明らかにした。これらの検討結果をもとに、今回は HF 添加無の前処理手法を用いて、微粒子への微量元素濃縮を検討した。CFA 中のセレン、ホウ素は微粒子に濃縮することが確認できたが、微粒子への濃縮がプラント内の分配挙動に与える影響はこれまで検討されてきた種々のパラメータと比べるとその影響度は大きくないことを明らかにした。しかし、燃焼試験炉における滞留時間が短く、吸着速度が追い付いていない可能性が考えられたため、今回の挙動データを実機プラントに適用するには注意が必要であると考えられた。

第 4 章では石炭灰中の微量元素に着目し、セレンをはじめとする微量元素の溶出挙動を検討するとともに、近年、日本で使用されている低セレン炭の石炭灰に着目し、セレンの溶出挙動を詳しく解析した。併せて、エージング処理によるセレンをはじめとする微量元素の溶出抑制技術に着目し、エージングによる微量元素溶出抑制への影響因子を検討すると共に、エージングによる溶出抑制効果を定量的に予測することを試みた。実験には、発電所や燃焼試験炉で採取された 23 種類の石炭灰を用いた。溶出試験を行い、各元素の溶出特性を把握するとともに、セレンは土壤汚染対策法で規制される溶出基準値を超過するケースが多く、環境への拡散が懸念されることを確認した。また、低セレン炭の石炭灰からのセレン溶出挙動を検討し、低セレン炭でもセレン含有量が溶出量に依存すること、溶出液の pH が 10 以上のとき、pH の上昇に伴いセレンの溶出が減少することを明らかにした。また、各元素のエージングによる溶出抑制効果を確認し、特にホウ素やセレンは試料に依らずエージングの効果が高いことを明らかにした。また、エトリンナイト理論生成量とセレンの溶出削減効果には相関があり、CFA の組成から、

エージングによるセレン溶出削減効果を予測できる可能性を見出した。

第5章では、本研究により得られた成果を総括としてまとめた。

本研究では、石炭およびCFA中に含まれる微量元素について、前半は、プラント内の挙動解明を主に実施した。各試料、石炭およびCFAによって測定における前処理条件は異なり、また各元素によっても前処理条件は異なり、それぞれ各試料・各元素に適した前処理を行う必要があることを示すとともにプラント内での灰への分配挙動、灰からの溶出挙動など、石炭燃焼に伴う微量元素挙動全体を網羅し、挙動をまとめた。また、最後に本研究では、微量元素の排出抑制について検討しており、エージングによる微量元素溶出抑制効果とメカニズムを検討した。

謝辞

本研究を行うにあたり、終始御指導、御教授を賜りました、鹿児島大学大学院理工学研究科 化学生命・化学工学専攻教授、大木 章 先生、鹿児島大学大学院理工学研究科 化学生命・化学工学専攻准教授、中島 常憲 先生、鹿児島大学大学院理工学研究科 化学生命・化学工学専攻准教授、高梨 啓和 先生、先に厚く御礼申し上げます。また本論文を査読していただきました、化学生命・化学工学専攻准教授、吉留 俊史 先生に深く感謝の意を表します。

また、2章の一部については、NEDOの委託事業（ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト・ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発「石炭利用プロセスにおける微量成分の環境への影響低減手法の開発」微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積と燃焼プロセスにおけるプラント内挙動の解明）によるものである。NEDOに謝意を示すとともに、関係者、共同研究者に深く感謝の意を表します。

また最後に、研究室におきまして様々な点で快適な実験環境を整えてくださった出光興産株式会社 石炭・環境研究所の皆様および大木研究室卒業生の皆様、現役学生の皆様に深く感謝をいたします。