

フライアッシュの微量元素溶出挙動解明と
その抑制法の開発

**Leaching behavior of trace elements in fly ash
and reduction techniques**

平成 28 年度

武山 彰宏

目次

第1章 序論	- 1 -
1.1 火力発電所の重要性	- 1 -
1.2 微粉炭火力システムの概要と環境対策	- 1 -
1.3 石炭燃焼により発生する石炭灰の概要	- 3 -
1.4 微粉炭火力発電所からの微量物質排出に対する規制動向	- 4 -
1.5 石炭火力発電所からの微量物質に関する既往の研究	- 5 -
1.5.1 微量物質の石炭からの揮発生	- 5 -
1.5.2 微粉炭火力システムから排出される微量物質の実態	- 6 -
1.5.3 石炭中の微量物質	- 8 -
1.6 本研究の目的および論文構成	- 11 -
1.7 参考文献	- 12 -
第2章 フライアッシュにおけるヒ素の分配および 溶出予測手法の開発	- 13 -
2.1 緒言	- 13 -
2.2 性状分析方法	- 14 -
2.3 ヒ素の分配率補正	- 14 -
2.3.1 ヒ素マテリアルバランス	- 14 -
2.3.2 サンプルおよび性状	- 15 -
2.3.3 フライアッシュへのヒ素分配率	- 22 -
2.3.4 原炭ヒ素濃度の考察	- 24 -
2.3.5 原炭ヒ素濃度の補正式	- 28 -
2.4 フライアッシュ中ヒ素濃度予測式の開発	- 29 -
2.5 フライアッシュヒ素溶出濃度の予測式の開発	- 35 -
2.5.1 溶出実験およびヒ素溶出濃度測定方法	- 35 -
2.5.2 サンプルおよび性状	- 35 -
2.5.3 ヒ素溶出率予測式	- 36 -
2.5.4 ヒ素溶出濃度予測式	- 43 -
2.6 結言	- 44 -
2.7 参考文献	- 46 -
第3章 フライアッシュからの微量元素溶出抑制法の開発	- 47 -
3.1 緒言	- 47 -
3.2 溶出抑制効果の検証に関わるサンプルの準備	- 48 -
3.2.1 石炭灰サンプル	- 48 -
3.2.2 ペーパーセラッジ灰およびフィルターケーキのサンプル	- 49 -

3.3 実験方法および分析方法	- 49 -
3.3.1 溶出試験法	- 49 -
3.3.2 ヒ素分析方法	- 50 -
3.3.3 ホウ素分析方法	- 50 -
3.3.4 セレン分析方法	- 50 -
3.3.5 イオン分析方法	- 51 -
3.4 溶出抑制剤の検証結果（ヒ素）	- 51 -
3.4.1 PS 灰のヒ素溶出抑制効果の確認	- 51 -
3.4.2 FC のヒ素溶出抑制効果の確認	- 55 -
3.5 溶出抑制剤の検証結果（ホウ素）	- 55 -
3.6 溶出抑制剤の検証結果（セレン）	- 59 -
3.7 溶出抑制剤の総合評価	- 64 -
3.8 ヒ素溶出抑制メカニズム	- 66 -
3.9 ホウ素とセレンの溶出抑制メカニズム	- 69 -
3.10 結言	- 71 -
3.11 参考文献	- 71 -
第4章 総括	- 72 -

第1章 序論

1.1 火力発電所の重要性

石炭とは、植物が長い年月をかけて炭化したものと考えられている。

石炭の大きな特徴としては、他の一次エネルギーである石油や天然ガスに比べ賦存量が多く、産出地に偏りがないことである。石炭の地域別の賦存量は、オーストラリア、アメリカ、アジア、ヨーロッパなど各地から幅広く産出されており、この点からも石炭は他の化石燃料に比べて入手しやすい燃料といえる。

Fig. 1-1 は我が国 10 電力の 1990 年度以降の発電電力量の推移を石炭火力とその他でみたものである¹⁾。石炭による発電電力量は、1990 年度の 788 億 kWh から 2012 年度の 2,597 億 kWh へと平均年率 11.3 %で拡大しており、総発電電力量に占める石炭火力のシェアは 9.7 %から 27.6 %に上昇している。

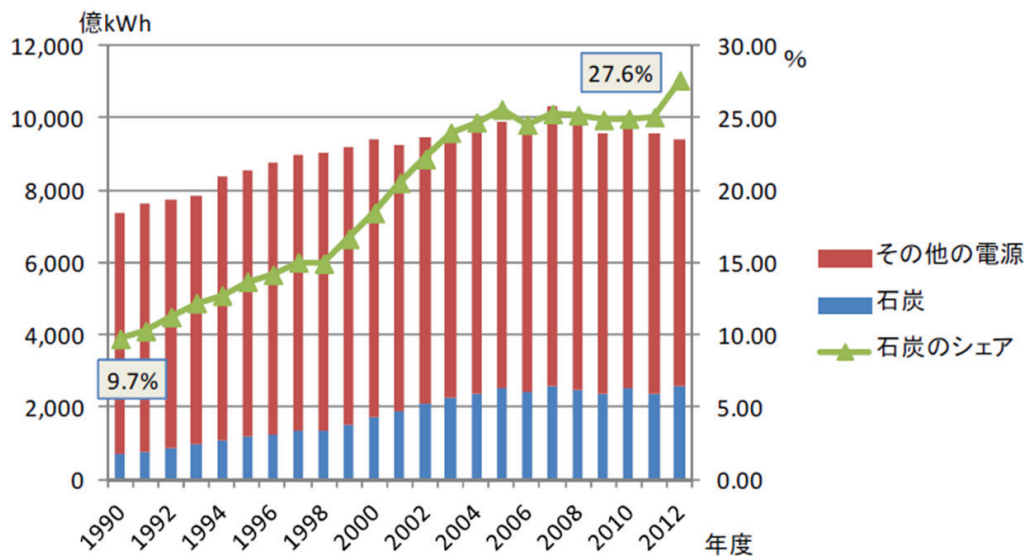


Fig. 1-1 日本の発電電力量の推移（石炭および総発電電力量）

1.2 微粉炭火力システムの概要と環境対策

現在、我が国の電気事業においては、主に Fig. 1-2 に示す微粉炭火力システムが採用されている。このシステムでは、石炭の空気搬送と燃焼性を向上させるため、粉砕機にて、石炭を中位径で 40 μm 程度の微粉に粉砕する。生成した微粉炭は、燃焼用空気の一部を用いて搬送し、バーナから火炉に噴出させ燃焼させる。微粉炭の燃焼時に発生する熱は熱交換し蒸気を発生させて、蒸気タービンをを用い発電している。火炉では石炭中の可燃分の 99 %以上が燃焼し、残った未燃炭素分は不燃の灰分とともに、後流の排煙処理系統に導入される。また、石炭には石油や天然ガスに比べて窒素分、硫黄分、灰分な

どの含有率が高いため、これから生成される窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x)、煤じんの濃度が高くなるので、それぞれ脱硝装置、脱硫装置ならびに集じん装置による環境対策が行われており、それらの排出量は、現在では世界的に見ても低い水準にまで抑制されている。

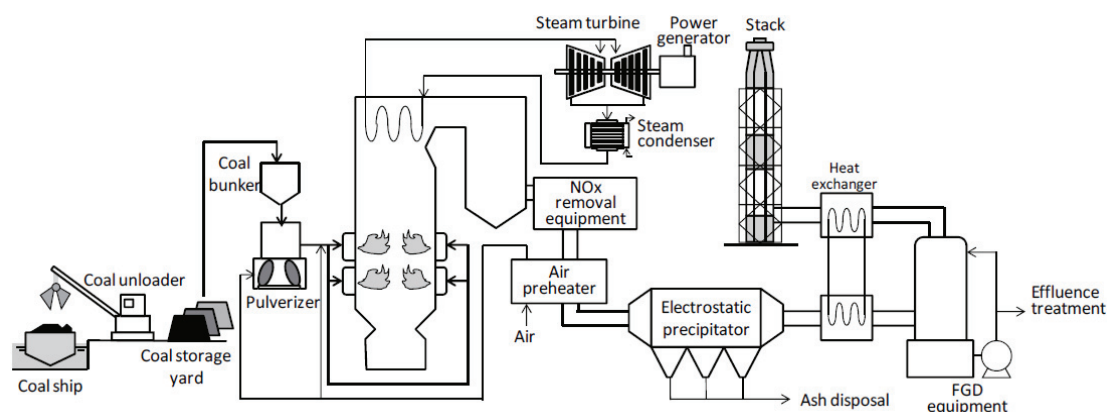


Fig. 1-2 微粉炭火力発電の概要

NO_x の低減は、現状では触媒式の脱硝装置と低 NO_x 燃焼技術の組み合わせで対処されている。脱硝装置については、アンモニアを排ガスに吹き込み、触媒により NO_x とアンモニアを選択的に反応させ、水と窒素に分解する選択的還元法 (SCR 法 : Selective Catalytic Reduction) が導入されており、これはほぼ確立した技術であり、我が国のほとんどの石炭火力に設置されている。実際の運転においては、触媒の経時的な性能低下が避けられないため、触媒の劣化機構の解明^{2) 3)}、触媒の性能予測、さらにコスト抑制の観点から、触媒の再生方法の検討等が行われている。一方、燃焼調整により NO_x 生成量を抑制する低 NO_x 燃焼技術として、従来は酸化雰囲気を抑制し、初期から可能な限り NO_x が生成し難い条件に調整する手法が利用され、初期生成 NO_x の生成を抑制する低空気比燃焼法、さらに火炎温度を下げて NO_x の生成を抑制する再循環法などが中心であった。しかし、現在ではバーナ近傍で速やかに NO_x を還元するために、バーナ付近で強い還元雰囲気を形成させる燃焼技術やバーナの開発が行われている。

SO_x については、水と石灰石を混ぜ合わせた石灰石スラリーと排ガス中 SO_x を反応させ、硫黄分を石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) として回収する湿式の排煙脱硫装置が主に利用されている。脱硫技術としては、その他に排水処理技術の低減できる乾式脱硫法や同時脱硫・脱硝法⁴⁾などの開発も行われている。

高性能な集じん技術には電気集じん装置とバグフィルタがあり、我が国の石炭火力発電所では、主に圧力損失が低く、メンテナンス性に優れた電気集じん装置が使用されている。電気集じん装置の集じん性能は捕集対象粒子の性状の影響を受け、特に影響の大

きな性状は、捕集対象粒子の電気抵抗に代表される電気的特性である。従来、電気集じん装置の操作温度は 130 °C 程度が主流であった。しかし、その温度域では石炭灰の電気抵抗率が電気集じんのための最適な範囲の上限を上回る場合が多くなり集じん効率の低下が生じることがあったため、近年ではこの電気抵抗が高い石炭灰に対しても集じん性能を向上させる方法が鋭意検討されている。電気集じん装置の操作温度の最適化がその方法の一つであり、石炭灰の電気抵抗は 150 °C 付近で最大値を持ち、それより高温でも、低温でも低くなる傾向を持つ⁵⁾。そこで、350 °C 程度まで操作温度を上げて電気抵抗を下げる方法および操作温度を 90 °C 程度まで低下させて電気抵抗を下げる方法が検討されてきた。操作温度を高くした場合、処理ガス量が増大することにより装置が大型化するため、近年では操作温度が 90 °C 程度の低低温電気集じん装置の導入が進められている⁶⁾。低低温電気集じん装置は、操作温度が 130 °C の低温電気集じん装置に比べて集じん率が高く、石炭灰性状の影響も小さいと考えられてきた⁷⁾。しかし、最近の世界的な石炭利用量の増大に応じて、最新鋭の微粉炭火力システムで利用される石炭の性状がより一層多岐に亘り、石炭によっては低低温電気集じん装置でも集じん装置の低下が見られるようになり、低低温電気集じん装置の集じん性能に与える石炭灰性状の影響や性能向上策の検討⁸⁾⁹⁾も改めてなされつつある。

石炭に含まれる窒素分、硫黄分および灰分等という環境汚染物質の他にも、ヒ素、セホウ素、セレンなど、石炭に微量に含まれる物質の排出に対する関心が高まっている。これらの物質は、既設の排煙処理装置においてもその一部の微量物質は除去可能であるものの、それぞれの微量物質に特化した排煙処理装置は設置されていない。今後は、更なる環境保全の向上を目指して、微量物質の低減技術なども検討が進められている。

1.3 石炭燃焼により発生する石炭灰の概要

Fig. 1-3 は我が国の電気事業における石炭灰の発生量、有効利用量および有効利用率の推移を示したものである¹⁰⁾。前項で示したように、石炭による発電電力量は増加しており、それに伴い石炭灰の発生量も増加していることがわかる。石炭灰の有効利用率は 1995 年度の 60.5 %から徐々に増加し、2005 年度には 94.8 %と 9 割以上となり、以降もそのほとんどが有効利用されている。有効利用されない石炭灰は管理埋立処理される。

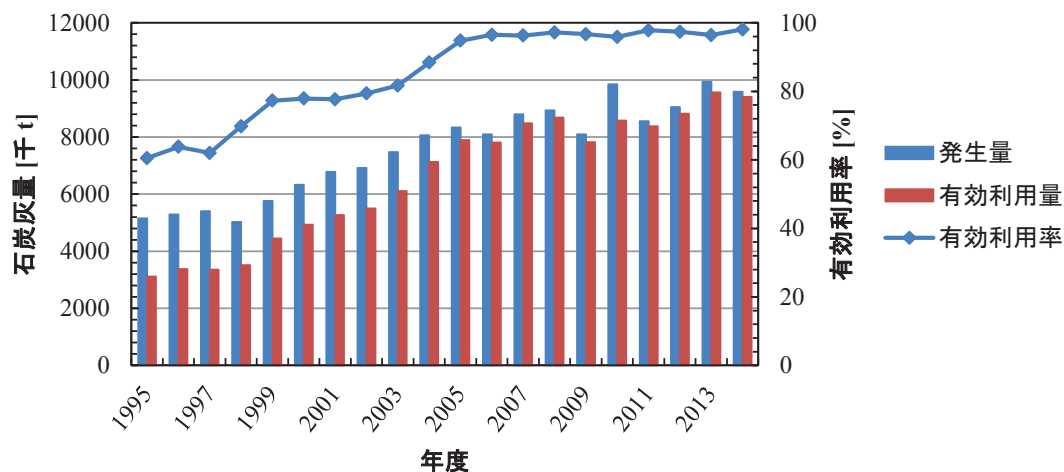


Fig. 1-3 石炭灰の発生量，有効利用量および有効利用率の推移（電気事業）

石炭灰にはフライアッシュとクリンカアッシュの2種類がある。フライアッシュは燃焼により熔融状態になった灰の粒子が高温の燃焼ガス中を浮遊し、ボイラ出口で温度が低下することによって、球形微細粒子となったものをさし、電気集じん装置によって捕集される。クリンカアッシュとはボイラ内で燃焼によって生じた石炭灰の粒子が相互に凝集し、多孔質な塊となってボイラ底部のクリンカホッパに落下堆積したものを破砕機で砂状に砕いたものである。クリンカアッシュとフライアッシュの発生割合は概ね5-15%対85-95%である¹¹⁾。

1.4 微粉炭火力発電所からの微量物質排出に対する規制動向

大気汚染に関わる規制には、二酸化硫黄，一酸化炭素，浮遊粒子状物質，光化学オキシダント，二酸化窒素(NO_2)，ベンゼン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレンの環境基準値が定められており，大気環境指針として水銀等がある。水質汚濁に係る環境基準は，健康項目（有害物質）と生活環境項目（汚濁物質）で考え方が異なる。健康項目は主に水道を通じて長期間飲用した場合の人の健康への影響から決められ，その多くが水道水質基準に準じたものとなっている，生活環境項目は基本的には水道，工業用水の等級に準じた数値を採用している。

大気汚染防止法や水質汚濁防止法は，工場等からの排ガス，排水に対して排出基準，排水基準を設定するものであり，環境基準に挙げられる物質の他にも業種や規模に応じて有機・無機化合物や重金属等種々の物質が規制されている。火力発電所では，排水，燃焼灰等に含まれる物質が調査，規制対象であり，高温下での燃焼を経るため通常は無機成分が主体である。それらの物質はもともと燃料中に微量に含まれていたものであり，厳密な定義はないが0.1%以下，あるいは0.01%以下の元素または化合物を指して

微量物質と呼んでいる。

石炭火力発電所から大気に排出される微量物質を直接規制する法律はないものの、有害大気汚染物質のうち健康リスクが高い優先取組み物質 22 種類の中では、水銀(Hg)、ニッケル(Ni)、ヒ素(As)、6 価クロム(Cr⁶⁺)、マンガン(Mn)、ベリリウム(Be)が注目される。特に石炭火力発電所からの水銀排出に関しては世界的に関心が高い。一方、発電所からの排水は水質汚濁防止法の適用対象であり、無機成分としてはカドミウム(Cd)、鉛(Pb)、6 価クロム(Cr⁶⁺)、ヒ素(As)、水銀(Hg)、セレン(Se)、ホウ素(B)、フッ素(F)が対象となっている。さらに、発電所で発生する石炭灰や汚泥等に含まれる微量物質には土壤環境基準、土壤汚染防止法、廃棄物の処理及び清掃に関する法律等が適用され、発電所の適切な運用には微量物質の挙動や排出実態に関する十分な理解が必要である。

我が国の石炭火力発電所に広く普及している脱硝装置、集じん装置、脱硫装置は微量物質の捕集にも有効であり、石炭火力発電所から大気に排出される微量物質の量は他国に比べ少ないと考えられている。火力発電所の排ガス中の微量物質は、エネルギー通達 62 発環第 6 号による指導、自治体との協定の遵守、自主的な研究開発等によって測定されており、揮発性が高く排ガス中でガスとしても存在する微量物質は、石炭から揮発しない、あるいは、排ガスの温度低下によって石炭灰等に移行する固体状の微量物質より大気への排出割合がやや高くなる傾向にあること、中でも水銀の排出割合が他の物質よりも高くなっていることが知られている。

一方、石炭火力発電所の排水は水質汚濁防止法の適用を受け、いくつかの物質が規制されている。湿式脱硫装置は排ガス中のガス状の微量物質も捕集するが、それらが脱硫排水に移行し排水処理の負担となる場合が生じている。また石炭灰や脱硫副製品である石膏、汚泥等にも微量物質は含まれ、有効利用や埋め立て等の際の懸念材料になる場合がある。

1.5 石炭火力発電所からの微量物質に関する既往の研究

1.5.1 微量物質の石炭からの揮発

石炭中の微量物質は、植物に本来含まれている物質に加えて海水中や土壤に含まれているものが石炭中に析出したものであると考えられており、多くはカルシウム塩やパイライトとともに存在するとされている。これらの鉱物質が石炭の燃焼過程において分解し、一部は揮発せず石炭灰に取り込まれるが、それ以外はガス状に転換する。Fig. 1-4 は、Clarke, L.B. らによって報告された石炭中微量物質の揮発のしやすさによって石炭に含まれる微量物質をグループ分けしたものである¹²⁾。Group I はほとんど揮発しないもので、石炭から直接灰に移行する成分である。Group II は燃焼中に一部揮発し、冷却過程でほぼ全量石炭灰に取り込まれるもので、微粒子になると灰中の濃度が高まる可能性を持つ。Group III はほとんどが燃焼に伴い石炭から揮発し、その一部はガスとして煙突より排出されるものである。

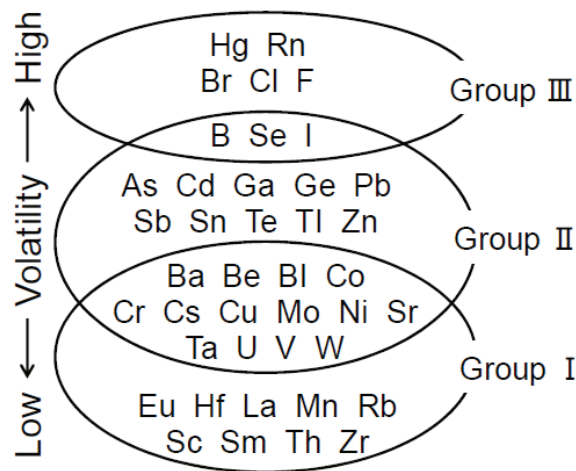


Fig. 1-4 石炭中微量元素の揮発性

1.5.2 微粉炭火力システムから排出される微量物質の実態

我が国では、石炭火力発電所から排出される微量物質に関して、横山らの調査¹³⁾、伊藤らの調査¹⁴⁾が公開されている。Table 1-1 は、電力会社が科学的知見の集積のため測定したデータを基に、石炭火力発電所から大気への微量物質の排出実態として、排ガス中濃度、排出源単位、排出割合を示したものである¹⁴⁾。ここで排出割合とは、石炭に含有して石炭火力発電所に流入する量に対して、煙突から大気へ排出される量の割合を表している。石炭排ガス中の微量物質のうち、石炭灰に含まれる粒子状の物質は集じん装置と脱硫装置によって除去され、大気への排出割合はほとんどの物質で1%以下になっている。ガス状の微量物質は粒子状の微量物質と比較して大気への排出割合がやや高くなる傾向になっているが、水銀を除いて10%を下回る値となっており、除去が難しい水銀についても排出割合は30%を下回る値になっている。

Table 1-1 日本の石炭火力発電所から大気へ排出される微量物質の実態

		排ガス中濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	排出原単位 [$\mu\text{g}/\text{kWh}$]	石炭中濃度基準の 排出割合 [%]	大気への年間排出量** (‘00) [t/y]
As (ヒ素)		0.487	1.74	0.560	0.251
B (ホウ素)		0.471	2.21	0.0220	0.319
Be (ベリリウム)		0.448	2.75	0.220	0.396
Cd (カドミウム)		0.0145	0.0487	0.733	0.00702
Co (コバルト)		0.0794	0.227	0.0193	0.0327
Cr (クロム)		0.505	1.68	0.421	0.243
F (フッ素)	ガス	601	2130	7.22	307
	粒子	23.4	98.1	0.238	14.1
	total*	624	2230	7.46	321
Hg (水銀)	ガス	1.36	4.36	26.2	0.628
	粒子	0.0253	0.0707	0.921	0.0102
	total*	1.39	4.43	27.1	0.638
Mn (マンガン)		1.36	3.88	0.0345	0.558
Ni (ニッケル)		0.356	1.02	0.0498	0.147
Pb (鉛)		0.938	3.60	0.417	0.518
Sb (アンチモン)		0.0665	0.190	0.0595	0.0274
Se (セレン)	ガス	2.50	7.30	5.51	1.05
	粒子	1.85	5.83	2.31	0.840
	total*	4.35	13.1	7.82	1.89
V (バナジウム)		2.35	6.84	0.319	0.984

*: ガス状+粒子状。F、Hg、Se 以外の物質は、煙突出口ではほとんど粒子状として存在する。

**：日本の石炭火力は電力会社 10 社+電源開発(株)の 2000 年の石炭火力発電所総発電電力量 $1.44 \times 10^{11} \text{ kWh}$ から試算。

1.5.3 石炭中の微量物質

石炭中の微量物質は重金属であっても有機物、無機物の両方の形態で存在し、その含有量は石炭の種類によって大きく異なる。有機物中に存在する微量金属は少なくはないが、有機組織中の微量物質が実際に化学的な結合をしているのか、物理的な作用が介在するのかは未だ定かではない。一般に炭化度が進んだ石炭では、微量金属は無機の形態を取るものが多くなっており、炭化度の低い石炭では有機的に結合している微量物質が多いとされる。瀝青炭と褐炭の違いは、ランクの低い褐炭中で微量物質がカルボキシル基やフェノールの水酸基と強く結合していることである。Clarke ら¹²⁾、Davidson ら¹⁵⁾は石炭中の微量物質に関する既往の研究をとりまとめており、以下にその主な内容を示す。

石炭中の無機鉱物の代表的なものは硫化物、酸化物、水酸化物、珪酸塩等であり、微量物質 11 種(Be, Cr, Mn, Co, Ni, As, Se, Cd, Sb, Hg, Pb)との相関を Table 1-2 にまとめる。本表から分かるように、硫化物、酸化物、炭酸塩等の鉱物形態と、そこに含まれる微量物質には密接な関係がある。脱灰によって灰分を減らしていくと、石炭中の微量物質もある程度減少させることができることは知られているが、これは微量物質の多くが鉱物中に存在することによる。なお、石炭中の微量物質濃度が硫黄や塩素濃度と相関があると説明される場合があるが、これはすでに述べたように微量物質が鉱物種と相関があることに起因している。しかし、例えば高硫黄炭に特定の微量物質が常に多く含まれるわけではなく、石炭の一般的な特徴ではないことに留意する必要がある。

Table 1-2 石炭中の鉱物と微量元素の関係

鉱物グループ	鉱物	微量元素
硫化物 (Sulfides) ^{※1}	Pyrite and Marcasite	As, Hg, Mn, Se, Ni, Pb, Cd, Co
	Galena	Pb, Se
	Sphalerite	Cd, Hg
	Other sulfides	As, Cd, Sb, Co, Ni, Hg, Se
酸化物、水酸化物 (Oxides and hydroxides)	Iron oxides / hydroxides	Mn, Co, Cr, Cd, As
	Chromite / Spinels	Cr
	Other oxides / hydrous oxides	Mn, Cr, As
シリケート、アルミノシリケート (Silicates and aluminosilicates)	Clay minerals ^{※2}	Cr, Be, Cd, Co, Ni, Se
	Feldspars	Pb
	Other silicates	Cr, Mn, Ni
炭酸塩 (Carbonates)	Calcite	Mn, Cp, Pb
	Dolomite	Mn, Ni
	Ankerite / Siderite	Mn
	Other carbonates	Pb, Mn, As
その他 ^{※3}	Phosphates	Pb
	Volcanic glass phases	Cr, Ni

※1: Pyrite (FeS₂), Marcasite (ほぼ FeS₂ であるが pyrite とは結晶構造が異なる), Sphalerite (ZnS), Chalcopyrite (CuFeS₂), Galena (PbS), etc., ※2: Kaolinite, Illite, Montmorillonite, Chlorite, etc., ※3: TiO₂, Barite (BaSO₄), Apatite, Fluorite (CaF₂), Monazite ((Ce, La, Th)PO₄), Xenotime (YPO₄), etc.

Table 1-3 は、国内の発電所で使用された石炭の分析結果を集め、これらのデータを算術平均したもので、本表には参考として IEA Coal Research のレポート^{12) 15)}に記載された石炭中の典型的な微量物質濃度と濃度範囲も示している。今回の分析値はその濃度範囲に入るものであるが、平均値は典型とされる値よりもやや低くなっている。我が国の発電所では、これまで硫黄分や灰分等の比較的少ない良質な石炭を使用しており、微量物質に関してもその影響が表れていると考えてよい。

Table 1-3 石炭中の微量元素濃度 [mg/kg-day]

		平均濃度	データ数		石炭中濃度の典型値	濃度幅
As	ヒ素	1.97	180		10	0.5-80
B	ホウ素	48.4	91		50	5-400
Be	ベリリウム	2.07	131		2	0.1-15
Cd	カドミウム	0.231	180		0.5	0.1-3
Co	コバルト	5.71	32		5	0.5-30
Cr	クロム	13.8	181		20	0.5-60
F	フッ素	53.8	141		150	20-500
Hg	水銀	0.0454	181		0.1	0.02-1
Mn	マンガン	37.1	59		70	5-300
Ni	ニッケル	12.5	62		20	0.5-50
Pb	鉛	6.45	181		40	2-80
Sb	アンチモン	0.874	33		1	0.05-10
Se	セレン	0.833	123		1	0.2-10
V	バナジウム	20.5	84		40	2-100

1.6 本研究の目的および論文構成

石炭火力発電所における環境対策として、規制の遵守や周囲の環境負荷低減は重要な課題であり、的確な管理を行う必要がある。環境保全性の確保、環境管理、石炭の選定等のためには、これら物質の微粉炭火力システムにおける挙動を明確にし、排出先およびその量を把握することが重要になる。微量物質に対して近年、我が国の石炭火力発電所からの排出実態のデータが除々に蓄積されてきたものの、燃焼排ガス中でガスと石炭灰に移行する割合が燃焼条件や石炭性状によって大きく変化することなどから、微粉炭火力システム内の詳細な挙動は明確でなく、その解明が望まれている。

そこで本研究では、石炭中のヒ素、ホウ素およびセレンに着目し、ヒ素の石炭からフライアッシュへの分配挙動の解明および溶出挙動の解明と、ヒ素、ホウ素およびセレンの溶出抑制法の開発を目的とする。

まず、石炭性状からフライアッシュ中ヒ素濃度の予測式を作成し、さらにフライアッシュからのヒ素溶出濃度の予測式を作成した。次に、他事業からの廃棄物を用いたヒ素、ホウ素およびセレンの溶出抑制の評価および溶出抑制法の開発を行った。以下に各章の概要を紹介する。

- 第1章. 本研究の背景および既往の研究の内容および動向を総説的に説明し、本研究の目的と構成を述べる。
- 第2章. 石炭からフライアッシュへのヒ素の分配挙動を解明し、石炭性状からフライアッシュ中ヒ素濃度の予測式を作成し、灰捨地余水 pH でのフライアッシュからのヒ素溶出濃度の予測式を作成した。
- 第3章. フライアッシュからのヒ素、ホウ素およびセレンの溶出濃度を土壤環境基準値以下とするため、他事業からの廃棄物を溶出抑制剤として用いた溶出抑制法を開発した。
- 第4章. 各章の結言をまとめて総括した。

1.7. 参考文献

- 1) 森田浩仁, コール・トレンド (No. 17) , 2014.
- 2) Kurose, R., H. Makino, H. Shimada and K. Hikino : “Effect of flow behavior on degradation of de – NOx catalyst”, JIE Journal, 85, 471-474, 2006.
- 3) Kurose, R., T. Michioka, H. Makino and S. Komori : “Effect of Flow Behavior in De-NOx Catalyst Honeycomb on Adhesion of Particles to the Wall”, J. Soc. Powder Technol., 44, 107-112 , 2007.
- 4) 花田剛, 渡部輝雄, “石炭火力発電所における乾式脱硫脱硝技術 乾式活性炭法硫黄回収式” , 火力原子力発電, 40, 37-48, 1989.
- 5) 日本粉体工業技術協会, “集塵の技術と装置” , 日刊工業新聞社, 1997.
- 6) 牧野尚夫, 野田直希, “集じん技術の一層の発展に向けた技術開発の現状と展望 (特集 集じん技術の変遷と最新動向)” , 粉体工業, 39(8), 66-73, 2007.
- 7) 野田直希, 牧野尚夫, “微粉炭火力発電用電気集じん器の性能に及ぼす操作温度および石炭灰性状の影響” , J. Soc. Powder Technol., 46(6), 448-453, 2009.
- 8) 野田直希, 牧野尚夫, 葛西慎一, 中村秀樹, “低低温電気集じん装置の集じん装置に及ぼす石炭性状の影響評価と性能向上策の検討” , 第 17 回流動化プロセッシングシンポジウム講演論文集, 151-153, 2011.
- 9) 野田直希, 牧野尚夫, 葛西慎一, 中村秀樹, “低低温電気集じん装置の集じん装置に及ぼす石炭性状の影響評価と性能向上策の検討” , 粉体工学論文集, 50(2), 2013.
- 10) 石炭灰全国実態調査報告書, 石炭エネルギーセンター, 2016.
- 11) フライアッシュ・クリンカアッシュのできるまで, 日本フライアッシュ協会.
- 12) Clarke, L.B. and L.L. Sloss, Trace elements - emissions from coal combustion and gasification, IEACR/49, IEA Coal Research, 1992.
- 13) 横山隆壽, 朝倉一雄, 関照夫, 「石炭火力発電所排煙中微量物質の挙動調査」, 電力中央研究所調査報告:T88087, 1989.
- 14) 伊藤茂男, 横山隆壽, 朝倉一雄, 「石炭火力発電所の微量物質排出実態調査」, 電力中央研究所調査報告:W02002, 2002.
- 15) Davidson, R.M. and L.B. Clarke, "Trace elements in coal," IEAPER/21, IEA Coal Research, 1996.

第2章 フライアッシュにおけるヒ素の分配および

溶出予測手法の開発

2.1 緒言

石炭火力発電所から発生する石炭灰にはクリンカアッシュとフライアッシュの2種類があり、その発生割合は概ね5-15%対85-95%である¹⁾。クリンカアッシュはほぼ全量、フライアッシュも大半は有効利用され、一部が灰捨て地に埋立てられる。灰捨て地は管理されており、灰捨て地余水および放流水はモニタリングされている。

フライアッシュに含まれる様々な元素のうち微量物質であるヒ素に着目する。石炭火力発電所においては、灰捨て地埋立が進むにつれて、灰捨て地余水中および放流水中のヒ素濃度が高くなる傾向がみられる。このような状況の中で、余水中のヒ素濃度が増加する原因をあきらかにし、可能な対策を検討することは重要である。ヒ素は、揮発-濃縮性元素である。すなわち、燃焼炉内高温領域で石炭中ヒ素が揮発し、その後電機集塵機までの温度降下過程でフライアッシュに凝縮する特徴をもつ。フライアッシュにどのような化学形態でヒ素が凝縮するかは明らかではないが、凝縮したヒ素の一部は余水中に溶出し、その溶出量あるいは溶出率は、炭種によって大きく異なる。そのためヒ素溶出濃度に及ぼす炭種の影響を定量的に明らかにすることが必要である。また、ヒ素溶出抑制法を立案するには、炭種の影響を考慮したヒ素溶出濃度予測式を開発する必要がある。

第2章では、石炭の様々な性状から検討した、高精度のフライアッシュ中ヒ素濃度予測式を作成した。さらに、予測式から導き出したフライアッシュ中ヒ素濃度予測値と石炭の性状を用いて、余水中におけるフライアッシュからのヒ素濃度予測式を開発した。

2.2 性状分析方法

Table 2-1 に石炭およびフライアッシュ性状の分析方法を示す。

Table 2-1 石炭およびフライアッシュの分析方法

		石炭	フライアッシュ	分析方法
全水分		○		JIS M 8811 ²⁾
灰分		○		JIS M 8812 ³⁾
炭素分		○		JIS M 8819 ⁴⁾
硫黄分		○	○	JIS M 8819 ⁴⁾
ヒ素含有量		○	○	酸分解後, ICP法
灰組成	SiO ₂	○	○	蛍光X線分析法
	Al ₂ O ₃	○	○	
	TiO ₂	○	○	
	Fe ₂ O ₃	○	○	
	CaO	○	○	
	MgO	○	○	
	Na ₂ O	○	○	
	K ₂ O	○	○	
	P ₂ O ₅	○	○	
	MnO	○	○	
	V ₂ O ₅	○	○	
	SO ₃	○	○	
HGI		○		JIS M 8801 ⁵⁾

2.3 ヒ素の分配率補正

2.3.1 ヒ素マテリアルバランス

Fig. 2-1 には、実際の火力発電所におけるヒ素のプラント内マテリアルバランスを示す。固体試料として、ボトムアッシュ（クリンカ）、ECO 出口灰、マルチサイクロン灰、EP 灰が採取され、それぞれのヒ素濃度が分析された。EP 後流では、高品位石膏、低品位石膏、脱硫排水、煙突排ガスがサンプリングされヒ素濃度が分析された。その結果石炭中のヒ素のほとんどが EP 灰に分配され、ボトム灰、ECO 灰、マルチサイクロン灰には 10 % 以下しか分配されていないことがわかった。すなわち、石炭中のヒ素は、燃焼中にほとんどが揮発し、燃焼後 ECO より後流の温度域でフライアッシュに凝縮するという挙動が予想される。ヒ素の沸点は 613 °C であり、ヒ素化合物の沸点はそれよりも低くなるであろうことを考えると、火炎温度約 1400 °C の微粉炭燃焼ではヒ素は完全に揮発するとしてもおかしくはない。一方、EP 後流には 14 % 程度のヒ素が分配されているが、石膏、脱硫排水、排ガス中のヒ素濃度はかなり低いことを考えると、この値は少し大きめであると判断しても良いと考えられる。

以上の知見から、プラント内ヒ素分配挙動を定量的に把握するには、主に電気集塵機で捕集されるフライアッシュを対象に調査研究を行えば良いことがわかる。

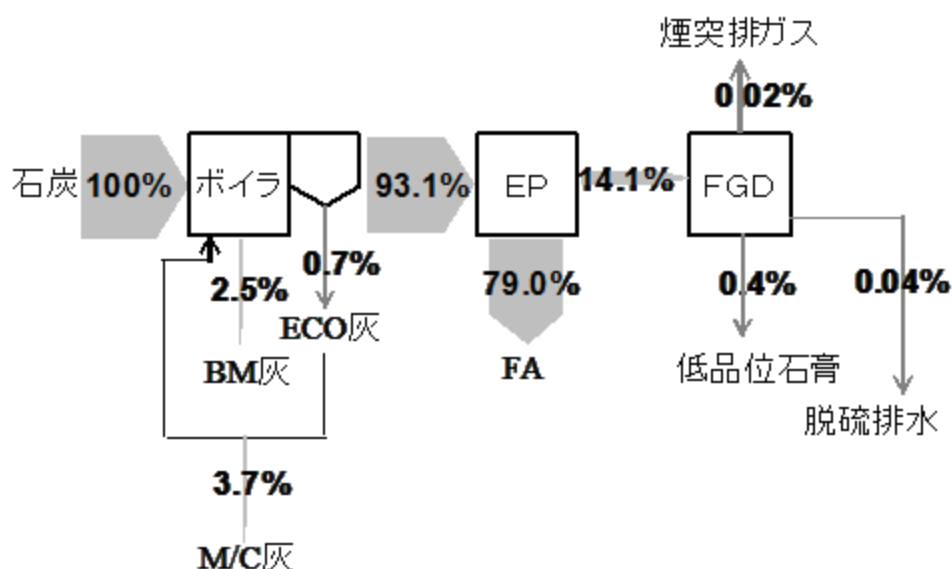


Fig. 2-1 プラント内ヒ素マテリアルバランス

2.3.2 サンプルおよび性状

ヒ素分配挙動および溶出挙動を定量的に解明するために、多炭種のフライアッシュをサンプリングしてきた。Table 2-2 にサンプリングしたフライアッシュの一覧を示す。サンプルは実際の火力発電所のユニット1号機および2号機から採取し、合計22炭種（1号10炭種、2号12炭種）のサンプル数となった。

Table 2-2 からわかるように、1、2号機ともに混炭が主である。混炭の構成炭（混炭するそれぞれの単味炭）はすべてサンプリングされ、性状分析が行われた。混炭においては、その性状をどのように決定するかが問題となる。混炭時の代表試料のサンプリングは特に難しく、分析時の誤差も大きい傾向にある。

Fig. 2-3 に検討結果を示すが、1、2号機ともに混炭サンプル灰分分析値の方が計算値よりも若干高い場合が見られるものの、サンプリング誤差や分析誤差を考慮すれば、その性状はほぼ混炭率で比例計算しても良いと判断した。そこで本研究での混炭性状は、すべて設定混炭率による比例計算値を用いることとする。

Table 2-2 実験サンプル（フライアッシュ）

記号	ユニット	銘柄
A	2U	a 100 %
B		b 50 % + c 50 %
C		c 70 % + d 30 %
D		e 100 %
E	1U	f 70 % + g 30 %
F		h 100%
H		i 60 % + j 40 %
G	2U	h 100%
I		i 60 % + j 40 %
J		k 60 % + j 40 %
K		l 65 % + m 35 %
L		m 70 % + n 30 %
M		n 55 % + o 45 %
N		p 60 % + q 40 %
O	1U	r 50 % + s 50%
P		t 70 % + u 15 % + v 15%
R		w 50 % + u 50 %
Q	2U	u 50 % + w 30 % + v 20 %
S	1U	x 50 % + y 50 %
T		z 65 % + aa 35 %
U		ab 33 % + ac 44 % + ad 23 %
V		ab 50 % + ac 50 %

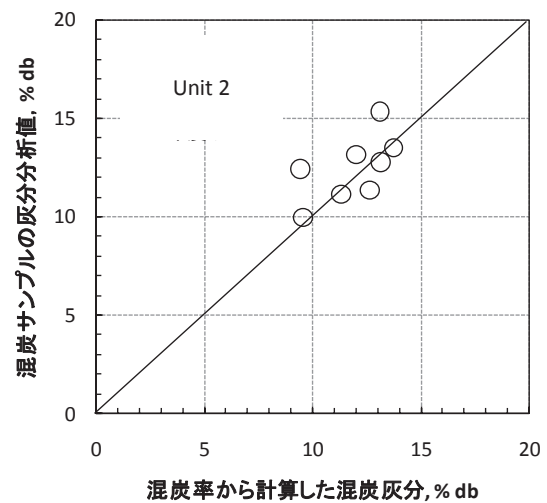
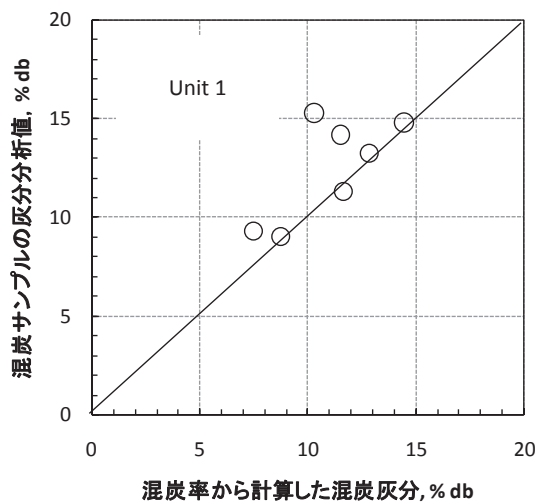


Fig. 2-3 混炭時の灰分計算値と灰分実測値の比較（左：1号機，右：2号機）

フライアッシュのサンプリングは、電気集塵機（1, 2 号機ともに低温E P）の 1 区, 2 区, 3 区で行った。Table 2-3 に、原炭およびフライアッシュの分析結果をまとめた。

Table 2-3 原炭およびフライアッシュ性状

炭 種		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
ユニッ		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
種 類		構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭
全水分(到着ベース)		7.33	16.51	11.89	13.24	11.88	13.39	9.57	10.99	9.91	24.64
灰分	気乾ベース	15.69	5.96	11.45	14.27	11.45	12.57	15.45	12.67	12.53	5.74
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	72.8	74.5	66.7	71.5	66.7	66.1	72.2	71.5	72.4	62.2
	無水ベース	74.9	81.0	72.4	74.8	72.4	71.1	74.9	75.0	74.1	72.5
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	0.28	0.36	0.46	0.54	0.46	0.49	0.39	0.56	0.87	0.77
	無水ベース	0.29	0.39	0.50	0.57	0.50	0.53	0.40	0.59	0.89	0.90
As含有量(mg/kg)		0.50	0.40	1.32	0.57	1.32	2.07	1.39	0.60	4.76	1.34
灰組成	SiO ₂	43.42	22.06	47.62	53.68	47.62	52.33	45.77	56.53	48.12	28.23
	Al ₂ O ₃	22.80	9.45	21.29	14.70	21.29	22.66	20.41	20.07	18.52	12.48
	TiO ₂	2.43	1.47	3.45	1.62	3.45	4.01	2.23	3.09	2.75	1.21
	Fe ₂ O ₃	8.82	17.30	3.94	5.71	3.94	4.93	16.11	3.39	8.62	23.02
	CaO	4.84	27.85	4.10	1.51	4.10	3.97	2.33	0.83	0.96	9.85
	MgO	0.40	0.74	0.83	0.55	0.83	0.72	0.60	0.36	0.45	1.49
	Na ₂ O	0.25	0.67	0.87	0.70	0.87	0.77	0.28	0.16	0.15	0.71
	K ₂ O	1.12	0.92	0.51	1.49	0.51	0.37	5.05	0.78	1.86	1.65
	P ₂ O ₅	0.47	0.24	0.05	0.08	0.05	0.05	0.46	0.04	0.17	0.21
	MnO	0.09	0.48	0.08	0.02	0.08	N.D.	N.D.	0.14	0.11	0.04
	V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.08	0.04	0.08	0.06	0.22	0.01	0.02	0.19
	SO ₃	5.66	7.94	9.21	10.37	9.21	10.11	6.55	14.59	18.27	20.92
HGI		68	55	36	64	-	36.2	64.5	39	-	52.4

炭 種		k	l	m	n	o	p	q	r	s	t
ユニッ		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
種 類		構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭
全水分(到着ベース)		10.27	12.63	15.44	11.51	21.28	9.97674	26.04	16.19	8.36	12.21
灰分	気乾ベース	17.04	15.52	8.73	12.64	5.44	11.68	7.28	5.88	12.22	13.47
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	70.9	65.6	72.2	75.1	70.4	74.29	64.1	72.30	66.88	71.19
	無水ベース	72.3	69.1	76.5	76.4	75.4	75.37541	71.6	80.68	69.82	73.49
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	0.81	0.38	0.31	0.52	0.61	0.63	0.70	0.58	0.71	0.52
	無水ベース	0.83	0.40	0.33	0.53	0.65	0.639205	0.78	0.65	0.74	0.54
As含有量(mg/kg)		6.10	1.45	0.45	1.02	1.58	6.11	1.30	1.82	0.56	0.35
灰組成	SiO ₂	52.43	45.69	35.27	54.23	34.33	49.212	31.34	38.22	72.88	81.52
	Al ₂ O ₃	17.92	20.42	11.15	17.10	15.52	16.347	14.21	29.04	22.51	14.39
	TiO ₂	1.84	2.61	2.05	2.15	1.50	2.619	1.42	0.72	1.18	0.46
	Fe ₂ O ₃	13.28	12.85	17.05	10.01	18.55	10.502	15.95	6.73	2.09	1.73
	CaO	0.39	6.65	24.37	0.75	4.68	2.177	11.26	7.08	0.34	0.21
	MgO	0.14	0.87	0.90	0.18	1.37	0.485	1.51	4.30	0.68	0.76
	Na ₂ O	0.07	0.22	0.47	0.15	0.28	0.196	1.72	4.84	0.17	0.28
	K ₂ O	2.63	2.35	1.53	2.88	2.67	2.09	1.91	1.06	0.22	0.51
	P ₂ O ₅	0.06	0.96	0.14	0.16	0.15	0.16	0.27	1.31	0.02	0.13
	MnO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.095	0.03	0.01	0.00	0.00
	V ₂ O ₅	0.25	0.23	0.52	0.24	0.10	0.057	0.11	0.00	0.00	0.00
	SO ₃	10.98	7.15	6.56	12.13	20.86	16.055	20.25	6.68	0.00	0.02
HGI		49.7	57.6	61.4	-	-	-	-	-	-	-

炭 種		u	v	w	x	y	z	aa	ab	ac	ad
ユニット		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
種 類		構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭	構成炭
全水分(到着ベース)		8.80	20.28	11.91	11.20	17.98	7.01	25.84	14.91	21.27	30.40
灰分	気乾ベース	12.36	8.36	6.08	5.88	12.22	4.50	2.10	12.00	5.90	13.00
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	73.84	66.83	79.12	-	-	-	-	-	-	-
	無水ベース	76.33	73.92	81.96	-	-	-	-	-	-	-
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	0.62	0.45	0.55	-	-	-	-	-	-	-
	無水ベース	0.64	0.50	0.57	-	-	-	-	-	-	-
As含有量(mg/kg)		0.63	1.34	0.64	1.40	1.70	0.82	0.96	2.40	2.30	0.95
灰組成	SiO ₂	65.57	52.72	46.69	65.30	48.13	55.85	40.91	59.96	56.29	71.28
	Al ₂ O ₃	29.55	37.08	29.03	29.82	29.27	31.51	25.93	29.10	29.66	21.92
	TiO ₂	1.38	0.69	0.70	0.50	0.53	0.74	0.33	0.41	0.00	0.31
	Fe ₂ O ₃	1.81	3.63	7.95	1.60	5.41	4.35	5.31	1.97	4.22	2.92
	CaO	0.32	1.24	4.15	0.53	4.51	1.30	7.76	2.36	2.11	0.75
	MgO	0.72	0.98	2.44	0.97	3.13	1.52	7.52	1.93	3.53	1.05
	Na ₂ O	0.41	1.43	2.89	0.74	1.83	1.73	0.48	1.87	0.90	0.49
	K ₂ O	0.33	0.62	1.00	0.35	1.14	0.72	0.76	0.26	1.39	0.62
	P ₂ O ₅	0.03	1.08	0.76	0.08	0.74	0.50	0.17	0.01	0.34	0.11
	MnO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.01	0.01
	V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	SO ₃	-0.12	0.53	4.37	0.10	5.29	1.79	10.78	2.13	1.56	0.53
HGI		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

炭 種		A			B			C		
ユニット		2号機			2号機			2号機		
種 類		EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3
全水分(到着ベース)		0.02	0.01	0.03	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
灰分	気乾ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無水ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	0.05	0.09	0.16	0.16	0.31	0.75	0.07	0.14	0.26
	無水ベース	0.05	0.09	0.16	0.16	0.31	0.75	0.07	0.14	0.26
As含有量(mg/kg)		5.97	9.11	11.94	9.88	19.19	35.17	7.80	17.20	32.32
灰組成	SiO ₂	52.61	52.06	52.07	51.42	49.61	46.57	64.34	64.02	58.58
	Al ₂ O ₃	31.35	32.79	32.91	22.39	23.15	23.57	22.79	23.50	25.49
	TiO ₂	2.08	2.29	2.30	2.16	2.04	1.86	2.27	2.04	1.93
	Fe ₂ O ₃	7.06	6.37	5.94	7.01	7.06	7.00	3.71	3.34	4.52
	CaO	3.26	2.31	2.06	10.80	11.21	11.95	2.71	2.41	2.95
	MgO	0.58	0.58	0.63	1.05	1.23	1.41	0.85	0.97	1.05
	Na ₂ O	0.38	0.36	0.36	1.23	1.32	1.18	1.20	1.42	1.33
	K ₂ O	0.96	0.97	0.91	1.19	1.09	0.80	0.80	0.82	0.75
	P ₂ O ₅	0.61	0.81	1.01	0.22	0.31	0.43	0.07	0.11	0.40
	MnO	0.09	0.06	0.07	0.18	0.24	0.22	0.06	0.05	0.07
	V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.12
	SO ₃	0.27	0.41	0.64	1.22	1.64	2.73	0.35	0.54	0.97
HGI		-	-	-	-	-	-	-	-	-

炭 種		D			E			F		
ユニット		2号機			1号機			1号機		
種 類		EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3
全水分(到着ベース)		0.06	0.10	0.05	0.03	0.03	0.08	0.04	0.05	0.09
灰分	気乾ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無水ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	0.07	0.12	0.21	0.08	0.12	0.24	0.08	0.10	0.26
	無水ベース	0.07	0.12	0.21	0.08	0.12	0.24	0.08	0.10	0.26
As含有量(mg/kg)		4.51	7.38	13.76	11.88	25.41	41.87	3.52	6.98	23.00
灰組成	SiO ₂	74.78	73.06	67.51	55.30	53.33	50.88	66.99	66.68	62.14
	Al ₂ O ₃	16.68	18.04	21.11	30.84	31.11	32.26	26.40	26.99	28.13
	TiO ₂	1.14	1.16	1.31	1.94	1.86	1.66	2.01	1.79	1.67
	Fe ₂ O ₃	3.93	3.97	5.01	5.75	6.88	7.53	2.15	1.95	3.80
	CaO	0.45	0.49	1.02	2.28	2.30	2.39	0.66	0.60	1.01
	MgO	0.22	0.28	0.41	0.98	1.14	1.40	0.51	0.59	0.79
	Na ₂ O	0.38	0.44	0.46	1.14	1.35	1.51	0.27	0.33	0.52
	K ₂ O	1.43	1.48	1.40	1.20	1.21	1.11	0.58	0.55	0.77
	P ₂ O ₅	0.10	0.15	0.34	0.19	0.27	0.38	0.04	0.06	0.21
	MnO	0.04	0.05	0.08	-	0.09	0.10	0.12	0.13	0.15
	V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.06	0.09	0.12	0.13	0.01	0.01	0.04
	SO ₃	0.28	0.39	0.61	0.28	0.38	0.64	0.26	0.30	0.79
HGI		-	-	-	-	-	-	-	-	-

炭 種		G			H			I		
ユニット		1号機			1号機			1号機		
種 類		EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3
全水分(到着ベース)		0.04	0.04	0.08	0.06	0.10	0.16	0.05	0.06	0.08
灰分	気乾ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無水ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	0.06	0.10	0.22	0.10	0.17	0.37	0.10	0.15	0.23
	無水ベース	0.06	0.10	0.22	0.10	0.17	0.37	0.10	0.15	0.23
As含有量(mg/kg)		3.93	6.94	21.64	29.17	66.09	76.52	41.51	65.83	85.41
灰組成	SiO ₂	66.21	66.22	63.71	59.55	58.22	55.86	59.21	58.12	57.56
	Al ₂ O ₃	26.65	27.03	27.60	26.09	26.53	28.28	26.32	26.81	28.14
	TiO ₂	1.77	1.84	1.70	1.83	1.65	1.59	1.77	1.67	1.46
	Fe ₂ O ₃	2.57	2.13	3.17	6.80	6.78	6.33	6.79	6.81	6.18
	CaO	0.81	0.70	0.88	1.94	2.10	2.14	2.07	2.19	1.87
	MgO	0.54	0.60	0.74	0.84	1.10	1.26	0.91	1.16	1.30
	Na ₂ O	0.29	0.37	0.49	0.66	0.83	1.05	0.74	0.76	0.86
	K ₂ O	0.54	0.57	0.68	1.49	1.50	1.21	1.44	1.40	1.30
	P ₂ O ₅	0.06	0.08	0.18	0.19	0.34	0.50	0.18	0.27	0.36
	MnO	0.11	0.13	0.15	0.09	0.11	0.12	0.10	0.11	0.10
	V ₂ O ₅	0.02	0.01	0.03	0.03	0.04	0.06	0.03	0.04	0.04
	SO ₃	0.44	0.32	0.66	0.53	0.80	1.60	0.50	0.65	0.83
HGI		-	-	-	-	-	-	-	-	-

炭 種		J			K			L		
ユニット		1号機			1号機			1号機		
種 類		EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3
全水分(到着ベース)		0.02	0.03	0.06	0.01	0.03	0.06	0.00	0.02	0.12
灰分	気乾ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無水ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	0.09	0.11	0.20	0.11	0.17	0.31	0.14	0.21	0.50
	無水ベース	0.09	0.11	0.20	0.11	0.17	0.31	0.14	0.21	0.50
As含有量(mg/kg)		13.92	21.08	45.76	9.12	13.53	31.17	9.42	12.88	26.11
灰組成	SiO ₂	65.07	64.21	61.22	56.82	55.04	48.78	57.32	55.06	52.73
	Al ₂ O ₃	21.83	22.22	23.83	21.06	21.82	25.80	20.68	21.19	24.33
	TiO ₂	1.11	1.00	1.07	1.06	1.10	1.28	0.96	1.06	1.01
	Fe ₂ O ₃	7.17	7.27	7.59	7.23	7.73	8.28	7.17	8.03	7.34
	CaO	1.43	1.51	1.73	8.86	8.54	7.97	8.79	9.07	7.83
	MgO	0.52	0.67	0.92	0.96	1.13	1.81	1.02	1.09	1.47
	Na ₂ O	0.44	0.57	0.75	0.75	0.78	0.87	0.80	0.76	0.91
	K ₂ O	1.76	1.71	1.58	1.97	2.10	1.90	1.97	2.10	1.74
	P ₂ O ₅	0.16	0.22	0.41	0.28	0.44	1.89	0.27	0.34	0.69
	MnO	-	-	0.06	-	-	0.07	-	-	-
	V ₂ O ₅	0.15	0.17	0.19	0.17	0.19	0.19	0.17	0.20	0.20
	SO ₃	0.35	0.45	0.70	0.84	1.11	1.18	0.87	1.09	1.74
HGI		-	-	-	-	-	-	-	-	-

炭 種		M			N			O		
ユニット		1号機			1号機			1号機		
種 類		EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3
全水分(到着ベース)		0.02	0.02	0.04	0.02	0.03	0.06	0.04	0.04	0.11
灰分	気乾ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無水ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	0.08	0.10	0.16	0.08	0.12	0.21	0.09	0.14	0.22
	無水ベース	0.08	0.10	0.16	0.08	0.12	0.21	0.09	0.14	0.22
As含有量(mg/kg)		11.08	18.20	24.28	23.74	34.28	50.28	14.06	22.84	38.58
灰組成	SiO ₂	64.84	63.58	61.34	63.08	61.65	59.36	69.23	74.25	72.59
	Al ₂ O ₃	23.28	24.29	26.06	22.73	24.21	25.58	21.86	18.14	19.25
	TiO ₂	1.12	1.02	0.94	1.24	1.19	1.23	1.25	0.79	0.75
	Fe ₂ O ₃	5.81	5.63	5.58	5.65	5.08	5.25	3.68	2.66	2.63
	CaO	1.39	1.43	1.53	2.67	2.64	2.66	1.23	1.04	1.17
	MgO	0.82	1.06	1.32	1.12	1.34	1.51	0.92	0.97	1.09
	Na ₂ O	0.52	0.63	0.68	1.25	1.44	1.50	0.64	0.60	0.67
	K ₂ O	1.67	1.65	1.54	1.44	1.43	1.41	0.92	0.94	0.91
	P ₂ O ₅	0.13	0.18	0.26	0.20	0.26	0.37	0.23	0.52	0.74
	MnO	0	-	0.05	0.07	0.07	0.09	0.00	0.00	0.00
	V ₂ O ₅	0.08	0.09	0.09	0.04	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00
	SO ₃	0.35	0.44	0.62	0.53	0.65	0.99	0.02	0.09	0.18
HGI		-	-	-	-	-	-	-	-	-

炭 種		P			R			Q		
ユニット		1号機			1号機			1号機		
種 類		EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3
全水分(到着ベース)		0.05	0.05	0.10	0.03	0.02	0.05	0.04	0.03	0.09
灰分	気乾ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無水ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	0.07	0.10	0.17	0.08	0.12	0.18	0.07	0.09	0.17
	無水ベース	0.07	0.10	0.17	0.08	0.12	0.18	0.07	0.09	0.17
As含有量(mg/kg)		4.75	10.50	20.91	8.18	13.47	29.55	8.56	13.82	36.53
灰組成	SiO ₂	68.67	62.01	60.37	62.51	60.16	61.34	61.42	62.60	59.74
	Al ₂ O ₃	21.97	27.07	28.09	27.70	28.93	27.55	28.52	29.03	28.85
	TiO ₂	1.23	1.48	1.13	1.59	1.42	1.67	1.81	1.49	1.09
	Fe ₂ O ₃	3.83	4.13	3.91	3.89	3.92	4.45	4.65	3.49	4.17
	CaO	1.35	1.72	2.18	1.39	1.55	1.57	1.15	0.85	1.62
	MgO	0.97	1.20	1.57	0.98	1.22	1.08	0.86	0.85	1.60
	Na ₂ O	0.71	0.97	0.56	0.78	0.90	0.87	0.48	0.53	0.69
	K ₂ O	0.95	1.00	1.08	0.89	0.87	0.96	0.78	0.74	0.94
	P ₂ O ₅	0.25	0.26	0.51	0.21	0.49	0.31	0.22	0.29	0.83
	MnO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03
	V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	SO ₃	0.07	0.16	0.58	0.06	0.55	0.21	0.10	0.14	0.45
HGI		-	-	-	-	-	-	-	-	-

炭 種		S			T			U		
ユニット		1号機			1号機			1号機		
種 類		EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3	EP1	EP2	EP3
全水分(到着ベース)		0.10	0.20	0.25	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
灰分	気乾ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無水ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無水ベース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As含有量(mg/kg)		20.00	28.00	44.00	18.00	26.00	39.00	22.50	37.50	70.00
灰組成	SiO ₂	59.31	59.10	58.83	58.79	57.05	57.90	58.23	57.29	57.80
	Al ₂ O ₃	29.63	29.63	29.47	25.35	26.03	27.26	27.75	27.94	28.50
	TiO ₂	1.67	1.55	1.34	1.24	1.26	0.77	0.73	0.72	1.03
	Fe ₂ O ₃	4.28	3.89	3.79	8.22	8.36	6.38	5.69	6.11	4.61
	CaO	1.98	2.10	2.20	3.23	3.49	3.06	3.42	3.58	2.76
	MgO	1.17	1.29	1.50	1.88	2.08	2.27	1.98	2.15	2.34
	Na ₂ O	1.22	1.49	1.72	0.89	0.93	1.02	1.25	1.40	1.45
	K ₂ O	0.88	0.92	0.93	1.06	1.15	1.07	1.02	1.14	1.07
	P ₂ O ₅	0.17	0.23	0.38	0.34	0.45	0.60	0.13	0.16	0.30
	MnO	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02
	V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	SO ₃	0.29	0.43	0.72	0.44	0.65	0.91	0.09	0.21	0.63
HGI		-	-	-	-	-	-	-	-	-

炭 種		V		
ユニット		1号機		
種 類		EP1	EP2	EP3
全水分(到着ベース)		0.10	0.15	0.20
灰分	気乾ベース	－	－	－
炭素分	気乾ベース 灰は到着ベース	－	－	－
	無水ベース	－	－	－
硫黄分	気乾ベース 灰は到着ベース	－	－	－
	無水ベース	－	－	－
As含有量 (mg/kg)		19.50	31.50	62.50
灰 組 成	SiO ₂	62.85	63.10	63.60
	Al ₂ O ₃	24.40	24.59	25.71
	TiO ₂	1.23	1.10	0.36
	Fe ₂ O ₃	5.14	4.39	3.21
	CaO	2.67	2.46	1.78
	MgO	1.66	1.85	2.11
	Na ₂ O	0.97	1.07	1.29
	K ₂ O	1.02	1.06	0.94
	P ₂ O ₅	0.14	0.19	0.34
	MnO	0.02	0.02	0.00
	V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00
	SO ₃	0.03	0.14	0.63
HGI		－	－	－

2.3.3 フライアッシュへのヒ素分配率

Table 2-4 に、1, 2 号機におけるフライアッシュへのヒ素分配率を各炭種について示した。ここでのフライアッシュヒ素分配率 P_{As} [%] は、原炭灰基準ヒ素濃度をベースとして、それがフライアッシュに分配された割合をいう。すなわち、次式で計算される。

$$P_{As} = \frac{As_{AV}}{As'_0} \times 100 \quad (2-1)$$

ここで、 As_{AV} はフライアッシュ中のヒ素平均濃度 [mg/kg-ash, db] であり、EP 各区の集塵重量分率をもとに(2-2)式で計算した。式中 As_i は i 区フライアッシュのヒ素濃度である。

$$As_{AV} = As_1 \times 0.85 + As_2 \times 0.10 + As_3 \times 0.05 \quad (2-2)$$

As'_0 は原炭灰基準ヒ素濃度 [mg/kg-ash, db] であり次式で定義する。

$$As'_0 = \frac{As_0}{Ash} \times 100 \quad (2-3)$$

式中、 As_0 は原炭中ヒ素濃度 [mg/kg-coal, db]、 Ash は原炭中灰分量 [%, db] である。

Table 2-4 には、1, 2 号機におけるヒ素の分配挙動をまとめた。原炭中ヒ素濃度は、1 号機で 0.5-3.4 mg/kg、2 号機で 0.5-4.2 mg/kg であった。原炭中のヒ素がすべてフライアッシュにとりこまれるとすれば灰基準ヒ素濃度の値となり、1 号機で 4.1-32.7 mg/kg、2 号機で 5.1-46.1 mg/kg となるはずである。しかし、実際にフライアッシュ中ヒ素濃度を

測定すると、ほとんどの炭種で FA ヒ素濃度>灰基準ヒ素濃度となることから、ヒ素分配率は 100 %以上となり、ヒ素のマテリアルバランスがとれてないことがわかる。特に原炭中ヒ素濃度の測定では、灰化過程で 400 °C 程度の低温でもヒ素が揮発することを既往の研究で明らかにしており⁶⁾、そこで得た原炭中ヒ素濃度は低い値として分析されている可能性が高い。そのため、ヒ素のマテリアルバランスが 100 %を越える結果となると解釈できる。

マテリアルバランスがとれていない中で、灰中ヒ素濃度予測式の予測精度を高精度化するのには、非常に困難である。そこで、原炭のヒ素分析値の妥当性について改めて検討を加え、原炭のヒ素分析値を補正することで高精度化にアプローチした。

Table 2-4 1, 2 号機におけるヒ素の分配挙動

ユニット	銘柄	原炭灰分 %,db	原炭中 As ppm, db	灰基準As ppm, db	1区FA As ppm, db	2区FA As ppm, db	3区FA As ppm, db	平均FA As ppm, db	As分配率 %
1U	E	14.3	1.87	13.1	11.9	25.4	41.9	14.7	112.7
	F	13.3	0.60	4.5	3.5	7.0	23.0	4.8	107.1
	H	10.4	3.39	32.7	29.2	66.1	76.5	35.2	107.7
	O	9.7	1.19	12.3	14.1	22.8	38.6	16.2	131.2
	P	13.0	0.54	4.1	4.7	10.5	20.9	6.1	147.8
	R	9.5	0.64	6.7	8.6	13.8	36.5	10.5	157.5
	S	9.6	1.55	16.2	20.0	28.0	44.0	22.0	135.6
	T	3.8	0.87	22.8	18.0	26.0	39.0	19.9	87.1
	U	9.5	2.02	21.2	19.5	31.5	62.5	22.9	107.8
	V	9.5	2.35	24.8	22.5	37.5	70.0	26.4	106.2
2U	A	16.1	0.50	3.1	6.0	9.1	11.9	6.6	213.0
	B	9.5	0.86	9.1	9.9	19.2	35.2	12.1	132.9
	C	13.2	1.09	8.3	7.8	17.2	32.3	10.0	119.9
	D	15.6	0.57	3.7	4.5	7.4	13.8	5.3	144.0
	G	13.3	0.60	4.5	3.9	6.9	21.6	5.1	113.3
	I	10.4	3.39	32.7	41.5	65.8	85.4	46.1	141.1
	J	13.1	4.20	32.0	13.9	21.1	45.8	16.2	50.6
	K	13.9	1.10	7.9	9.1	13.5	31.2	10.7	134.3
	L	10.3	0.62	6.0	9.4	12.9	26.1	10.6	176.4
	M	9.7	1.27	13.1	11.1	18.2	24.3	12.5	94.9
	N	10.4	4.19	40.4	23.7	34.3	50.3	26.1	64.7
	Q	10.1	0.78	7.7	8.2	13.5	29.6	9.8	127.7

2.3.4 原炭ヒ素濃度の考察

Table 2-4 からわかるように、As 分配率はほとんどの炭種で 100 % 以上であり、ヒ素の分配メカニズムから考えても、原炭中のヒ素はすべてフライアッシュにとりこまれると考えて良い。

原炭ヒ素濃度は、多くの炭種で 2 ppm 前後であり、ヒ素の分析は微量分析となるため分析誤差も生じやすい。その上、原炭の灰化時に一部のヒ素が揮発するため、分析値は真値よりも低くなる傾向にある。一方、フライアッシュ中ヒ素濃度は、10-30 ppm 前後の炭種が多く、原炭ヒ素濃度に比較して濃度が高く有効数字が 1 桁あがること、また灰化をしないためヒ素揮発による誤差はないことから、フライアッシュ中ヒ素濃度の分析値の信頼性は原炭に比較して高いと言える。これより、フライアッシュ中ヒ素濃度から原炭ヒ素濃度を逆算し、逆算した値と分析値を比較することで原炭中ヒ素濃度の分析値について考察した。

As 分配率はすべての炭種で 100 % であると仮定し、原炭中ヒ素濃度の逆算値を次式で計算した。

$$(\text{原炭中ヒ素濃度の逆算値, ppm}) = (\text{灰中ヒ素分析値, ppm}) \times (\text{灰分, \% db}) / 100$$

このようにして算出した原炭ヒ素濃度逆算値を Table 2-5 に示し、Fig. 2-4 で比較した。Fig. 2-4 には全炭種（22 炭種）をプロットしてある。

図中对角線は分析値と逆算値が一致することを示す線であるが、ほとんどの炭種がこの線よりも上の領域にプロットされていることがわかる。これは、逆算値 > 分析値であることを示しており、原炭ヒ素濃度が低く分析された値であろうことが考えられる。

Fig. 2-4 からわかるように、I, J, N 炭が対角線から大きくはずれており、構成炭の原炭ヒ素濃度分析値または試料の灰中ヒ素濃度分析値に分析上なんらかの問題があったと考えるのが妥当である。

ここで、構成炭 30 炭種の原炭ヒ素濃度の分析結果 (Table 2-6) で I, J, N 炭に注目してみる。I, J, N 炭の構成炭である i, k, p はいずれも原炭ヒ素濃度が他の炭種よりも高く、それぞれ 4.76, 6.10, 6.11 mg/kg である。Fig. 2-5 には、これまでに我々が独自に測定した 45 炭種の原炭ヒ素濃度を燃料比に対してプロットしたものを示すが、原炭ヒ素濃度は 2.0 mg/kg 以下の炭種がほとんどであること、6.0 mg/kg 以上の炭種は極めて稀であることがわかる (Fig. 2-5 では 6.0 以上の炭種は米国高硫黄炭)。この傾向を考慮すると、一般的な瀝青炭である J 炭と N 炭の原炭ヒ素濃度は、分析に問題があったものと判断できる。

一方、I 炭のような 4 mg/kg 台の石炭はあまり多くないものの存在しており、数値としては十分あり得ると考えられる。また、I 炭（2 号機使用）と H 炭（1 号機使用）は同じ炭種（同じ銘柄での 2 炭種混炭）であるが、1 号機 H 炭の場合は対角線付近にプ

ロットされるため、原炭ヒ素濃度は妥当性があると考えられる。しかし、I 炭の場合はフライアッシュ（1 区）ヒ素濃度は 41.5 ppm とかなり高い値であり（22 炭種中最高値：Table 2-4）、これが影響したと考えられる。そこで、I 炭の平均 FA ヒ素濃度を修正することとした。

既往の研究で、2 号機の FA ヒ素濃度は 1 号機よりも若干高くなることがわかっている⁶⁾。F 炭と G 炭は同じ銘柄であるが（Table 2-4）、1 号機 F 炭の平均 FA ヒ素濃度は 4.8 ppm、2 号機 G 炭は 5.1 ppm で、2 号機は 1 号機の 1.058 倍（5.8 %増）となっている。そこで、I 炭の平均 FA ヒ素濃度も H 炭の 1.058 倍とし、I 炭の平均 FA ヒ素濃度を 46.1 から 37.3 ppm に修正した。

以上をまとめると、J, N 炭 2 炭種については予測式構築のためのデータセットから除外し、I 炭の平均 FA ヒ素濃度を 37.3 ppm に修正することとした。

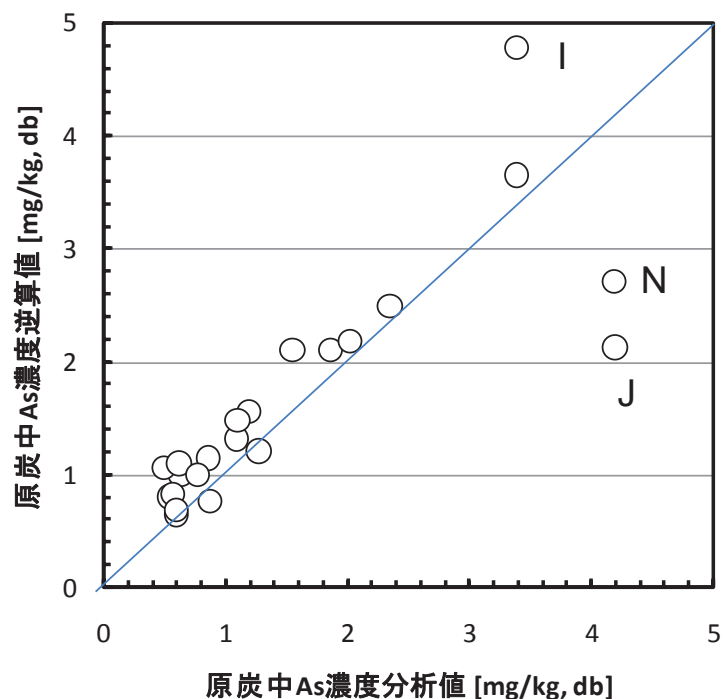


Fig. 2-4 原炭ヒ素濃度分析値と逆算値の比較

Table 2-5 原炭中ヒ素濃度の逆算値

ユニット	銘柄	原炭灰分 %,db	原炭中As ppm, db	灰基準As ppm, db	1区FA As ppm, db	2区FA As ppm, db	3区FA As ppm, db	平均FA As ppm, db	As分配率 %	原炭中As逆算値 ppm, db
1U	E	14.3	1.87	13.1	11.9	25.4	41.9	14.7	112.7	2.10
	F	13.3	0.60	4.5	3.5	7.0	23.0	4.8	107.1	0.64
	H	10.4	3.39	32.7	29.2	66.1	76.5	35.2	107.7	3.65
	O	9.7	1.19	12.3	14.1	22.8	38.6	16.2	131.2	1.56
	P	13.0	0.54	4.1	4.7	10.5	20.9	6.1	147.8	0.80
	R	9.5	0.64	6.7	8.6	13.8	36.5	10.5	157.5	1.00
	S	9.6	1.55	16.2	20.0	28.0	44.0	22.0	135.6	2.10
	T	3.8	0.87	22.8	18.0	26.0	39.0	19.9	87.1	0.76
	U	9.5	2.02	21.2	19.5	31.5	62.5	22.9	107.8	2.18
	V	9.5	2.35	24.8	22.5	37.5	70.0	26.4	106.2	2.50
2U	A	16.1	0.50	3.1	6.0	9.1	11.9	6.6	213.0	1.06
	B	9.5	0.86	9.1	9.9	19.2	35.2	12.1	132.9	1.14
	C	13.2	1.09	8.3	7.8	17.2	32.3	10.0	119.9	1.31
	D	15.6	0.57	3.7	4.5	7.4	13.8	5.3	144.0	0.82
	G	13.3	0.60	4.5	3.9	6.9	21.6	5.1	113.3	0.68
	I	10.4	3.39	32.7	41.5	65.8	85.4	46.1	141.1	4.79
	J	13.1	4.20	32.0	13.9	21.1	45.8	16.2	50.6	2.13
	K	13.9	1.10	7.9	9.1	13.5	31.2	10.7	134.3	1.48
	L	10.3	0.62	6.0	9.4	12.9	26.1	10.6	176.4	1.10
	M	9.7	1.27	13.1	11.1	18.2	24.3	12.5	94.9	1.21
	N	10.4	4.19	40.4	23.7	34.3	50.3	26.1	64.7	2.71
	Q	10.1	0.78	7.7	8.2	13.5	29.6	9.8	127.7	0.99

Table 2-6 構成炭 30 炭種の原炭ヒ素濃度の分析結果

構成炭	原炭As濃度 ppm,db	備考	構成炭	原炭As濃度 ppm,db	備考
a	0.50		p	6.11	N炭の構成炭
b	0.40		q	1.30	
c	1.32		r	1.82	
d	0.57		s	0.56	
e	0.57		t	0.35	
f	2.07		u	0.63	
g	1.39		v	1.34	
h	0.60		w	0.64	
i	4.76	I炭の構成炭	x	1.40	
j	1.34		y	1.70	
k	6.10	J炭の構成炭	z	0.82	
l	1.45		aa	0.96	
m	0.45		ab	2.40	
n	1.02		ac	2.30	
o	1.58		ad	0.95	

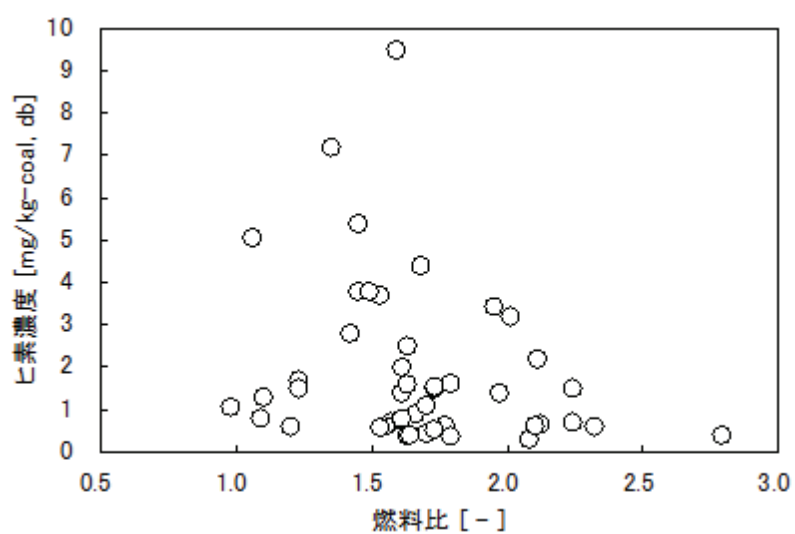


Fig. 2-5 45 炭種の原炭中ヒ素濃度のレベル

2.3.5 原炭ヒ素濃度の補正式

ここでは、原炭ヒ素濃度の補正式を決定し、すべての炭種のヒ素マテリアルバランスがなるべく 100%付近におさまるよう補正する。J, N 炭を除外し、原炭ヒ素濃度分析値と逆算値の関係から補正式を導出する。Fig. 2-6 にその相関を示す。

これより、以下の補正式が得られた。

$$As_m = 1.020 \times As_0 + 0.232 \quad (2-4)$$

As_m は原炭ヒ素濃度補正值, As_0 は原炭ヒ素濃度分析値である。

この補正值を用いて、灰基準ヒ素濃度およびヒ素分配率を計算しなおすと、Table 2-7 のように補正される。ヒ素分配率補正值に着目すると、多くの炭種で 100 % 付近の値となり、予測式作成のためのベースデータとして使用可能であると判断した。

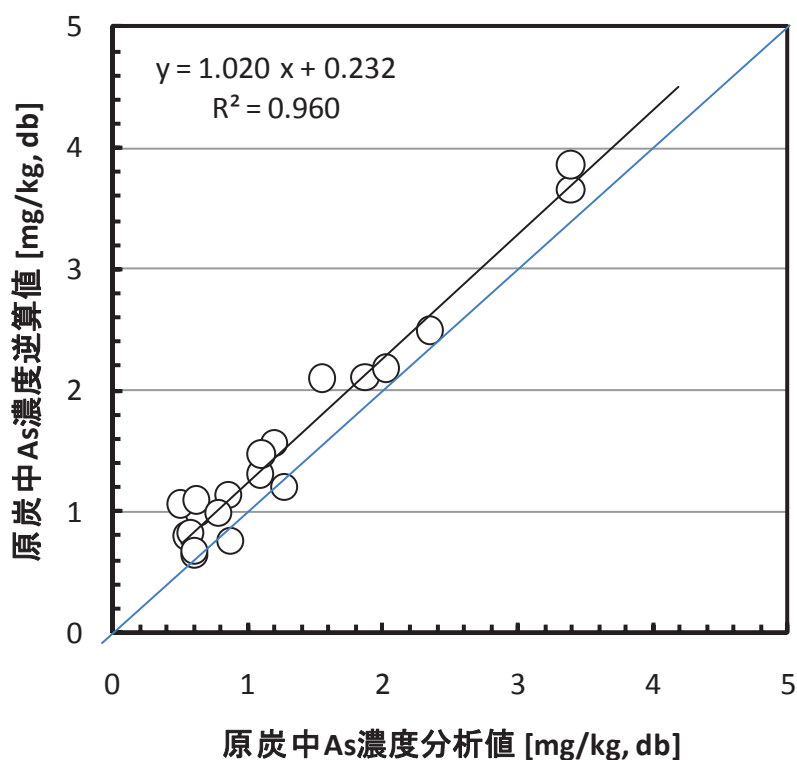


Fig. 2-6 原炭中 As 濃度の補正式

Table 2-7 原炭ヒ素濃度の補正によるヒ素分配率の修正

ユニット	銘柄	原炭中As ppm, db	原炭灰分 %,db	灰基準As ppm, db	平均FA As ppm, db	As分配率 %	原炭中As 逆算値 ppm, db	原炭中As 補正值 ppm, db	灰基準As 補正值 ppm, db	As分配率 補正值 %
1U	E	1.87	14.3	13.1	14.7	112.7	2.10	2.14	15.0	98.5
	F	0.60	13.3	4.5	4.8	107.1	0.64	0.84	6.4	76.1
	H	3.39	10.4	32.7	35.2	107.7	3.65	3.69	35.6	99.0
	O	1.19	9.7	12.3	16.2	131.2	1.56	1.45	15.0	108.0
	P	0.54	13.0	4.1	6.1	147.8	0.80	0.78	6.0	102.0
	R	0.64	9.5	6.7	10.5	157.5	1.00	0.88	9.2	113.7
	S	1.55	9.6	16.2	22.0	135.6	2.10	1.81	19.0	116.0
	T	0.87	3.8	22.8	19.9	87.1	0.76	1.12	29.3	67.7
	U	2.02	9.5	21.2	22.9	107.8	2.18	2.29	24.0	95.0
	V	2.35	9.5	24.8	26.4	106.2	2.50	2.63	27.8	95.0
2U	A	0.50	16.1	3.1	6.6	213.0	1.06	0.74	4.6	143.4
	B	0.86	9.5	9.1	12.1	132.9	1.14	1.11	11.7	103.0
	C	1.09	13.2	8.3	10.0	119.9	1.31	1.35	10.2	97.3
	D	0.57	15.6	3.7	5.3	144.0	0.82	0.81	5.2	100.9
	G	0.60	13.3	4.5	5.1	113.3	0.68	0.84	6.4	80.6
	I	3.39	10.4	32.7	37.3	114.0	3.87	3.69	35.6	104.7
	K	1.10	13.9	7.9	10.7	134.3	1.48	1.35	9.8	109.1
	L	0.62	10.3	6.0	10.6	176.4	1.10	0.87	8.4	126.6
	M	1.27	9.7	13.1	12.5	94.9	1.21	1.53	15.8	78.9
	Q	0.78	10.1	7.7	9.8	127.7	0.99	1.02	10.1	96.8

2.4 フライアッシュ中ヒ素濃度予測式の開発

フライアッシュ中ヒ素濃度の予測式の高精度化のために、マテリアルバランスがとれるように補正した「原炭ヒ素濃度補正值」を基準として灰基準ヒ素濃度を算出し（灰基準ヒ素濃度補正值と呼ぶことにする）、それとフライアッシュ中ヒ素濃度との関係を1号機、2号機について調べた（Fig. 2-7, Fig. 2-8）。

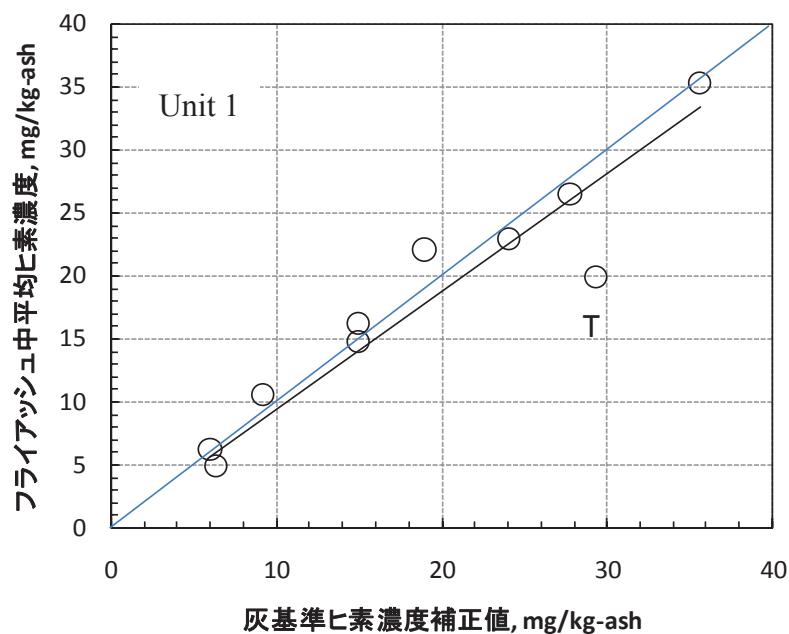


Fig. 2-7 灰基準ヒ素濃度補正值と FA 平均ヒ素濃度の関係（1 号機）

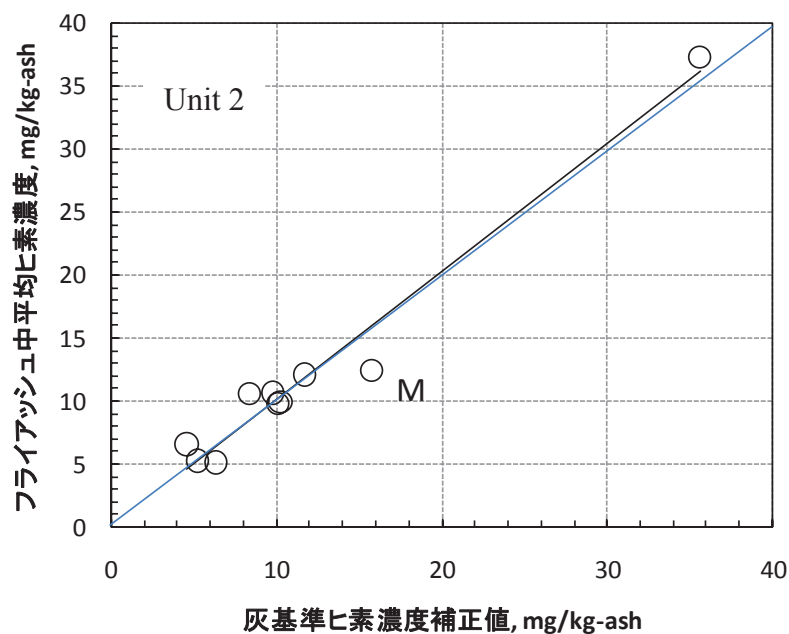


Fig. 2-8 灰基準ヒ素濃度補正值と FA 平均ヒ素濃度の関係（2 号機）

Fig. 2-7, Fig. 2-8 には対角線もひいてあるが、この対角線にプロットがのると、原炭中ヒ素が 100 %灰に移行したことを意味する。1, 2 号機どちらも多くの炭種が対角線付近に集まり、マテリアルバランスがとれるように補正されたことを示している。なお、補正しない場合の相関は、Fig. 2-9, Fig. 2-10 に示すとおりであるが、対角線から上方に

プロットされる炭種が多く、マテリアルバランスが 100 %以上となっていることは明らかである。

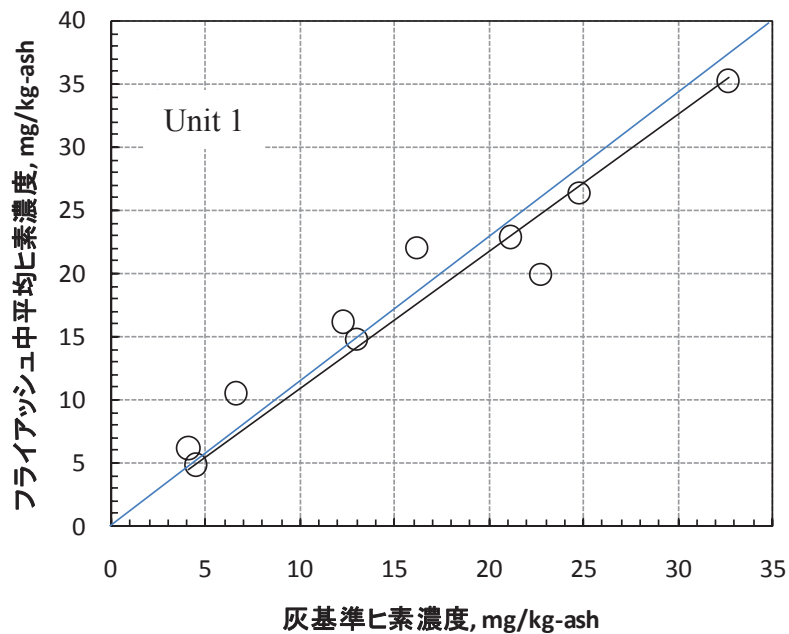


Fig. 2-9 灰基準ヒ素濃度生値と FA 平均ヒ素濃度の関係 (1 号機)

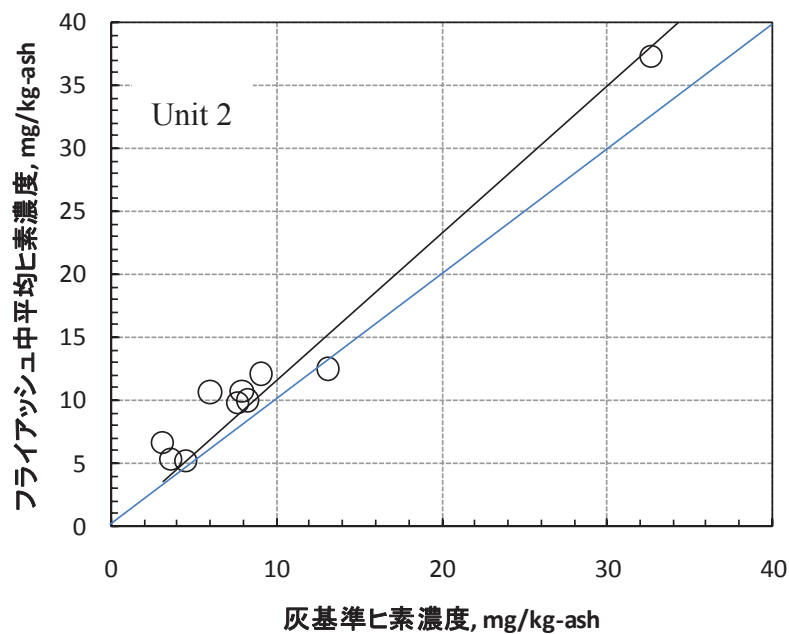


Fig. 2-10 灰基準ヒ素濃度生値と FA 平均ヒ素濃度の関係 (2 号機)

さて、フライアッシュ中ヒ素濃度を精度良く予測するには、Fig. 2-7, Fig. 2-8 の図に
なんらかの工夫をして良い相関に導くことが必要である。フライアッシュに分配される
ヒ素量を決定する因子としては、Fig. 2-7 から Fig. 2-10 で示した灰基準ヒ素量が最も相
関が良く、これ以外のどのような因子も良い因子にはなり得なかった。灰基準ヒ素量
 As_{AV} は、

$$As_{AV} = As_0 / Ash \times 100 \quad (2-5)$$

で計算されるが、これに修正を加えるとすれば、原炭中ヒ素量（補正值） As_0 か灰分
 Ash に数値を乗じることになる。

相関係数が最も良くなる関係式を試行錯誤的に探索した結果、 Ash の 0.65 乗、すな
わち、

$$As_0 / Ash^{0.65} \times 100 \quad (2-6)$$

が 1, 2 号機ともに良い相関係数が得られることがわかった。Fig. 2-11, Fig. 2-12 には、
(2-6)式の値を因子として、フライアッシュ中平均ヒ素濃度と相関した図を示す。1, 2
号機ともに相関係数 0.97 付近であり、様々な炭種の相関においては非常に良い相関係
数と言える。

これらの図から、フライアッシュ中ヒ素濃度を予測する式として、次式が得られた。

- ・ 1 号機について

$$As_m = 1.020 \times As_0 + 0.232$$

$$As_{AV} = 0.439 \times (As_m / Ash^{0.65} \times 100) + 0.078 \quad (2-7)$$

- ・ 2 号機について

$$As_m = 1.020 \times As_0 + 0.232$$

$$As_{AV} = 0.459 \times (As_m / Ash^{0.65} \times 100) - 0.613 \quad (2-8)$$

As_m は原炭ヒ素濃度補正值[mg/kg-ash, db], As_0 は原炭ヒ素濃度分析値[mg/kg-coal, db],
 As_{AV} はフライアッシュ中平均ヒ素濃度[mg/kg-ash, db], Ash は原炭灰分[% db]である。

これらの式の予測精度を Fig. 2-13 および Fig. 2-14 に示すが、1, 2 号機ともに概ね±
10%となった。

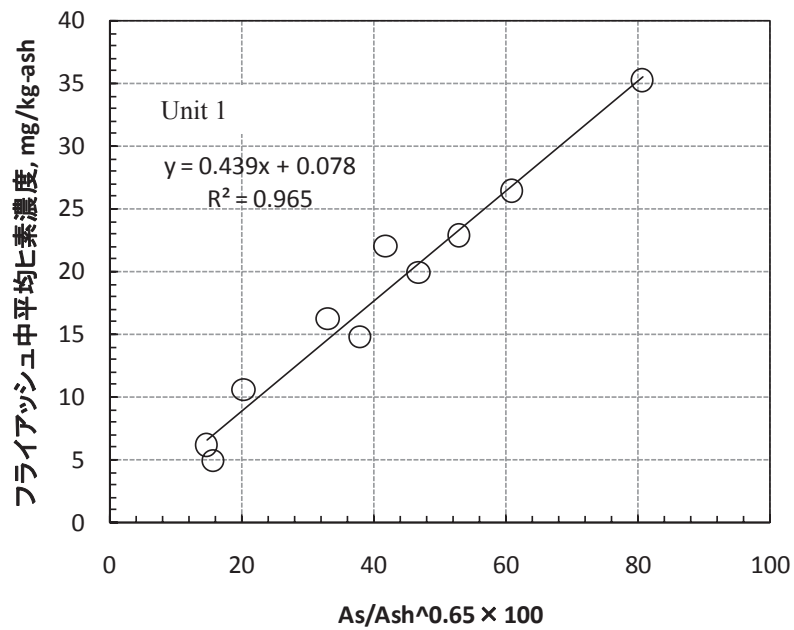


Fig. 2-11 $As_0 / Ash^{0.65}$ と FA 平均ヒ素濃度の関係 (1 号機)

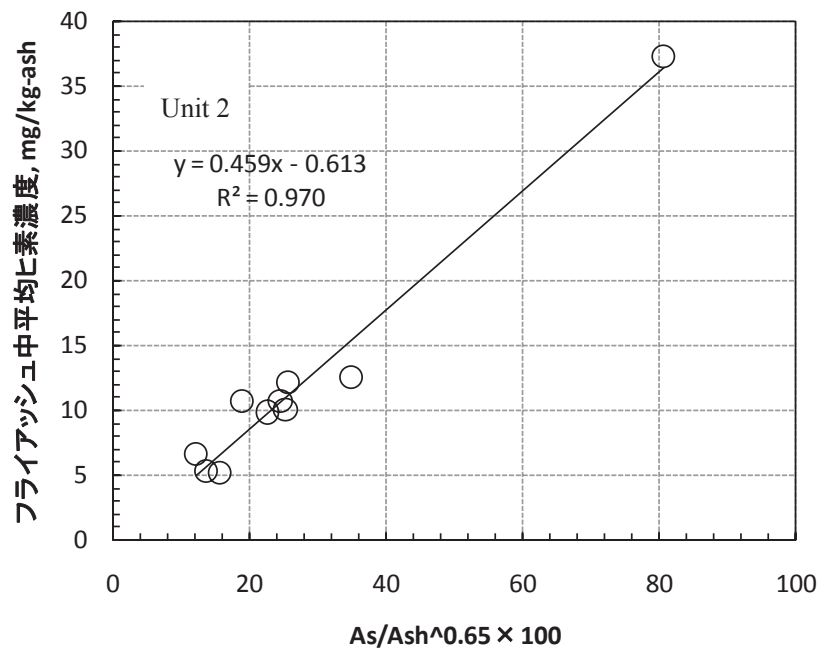


Fig. 2-12 $As_0 / Ash^{0.65}$ と FA 平均ヒ素濃度の関係 (2 号機)

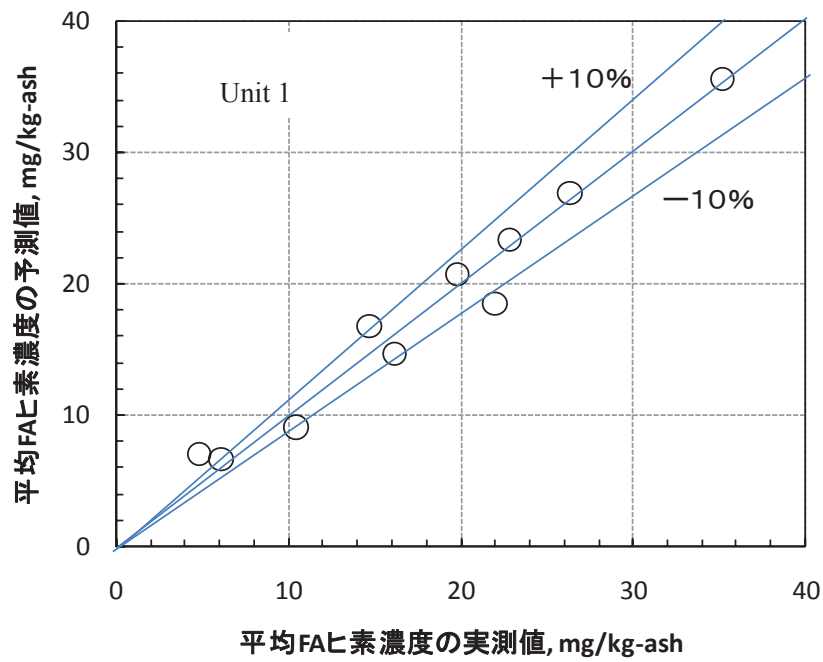


Fig. 2-13 FA ヒ素濃度予測式の予測精度 (1 号機)

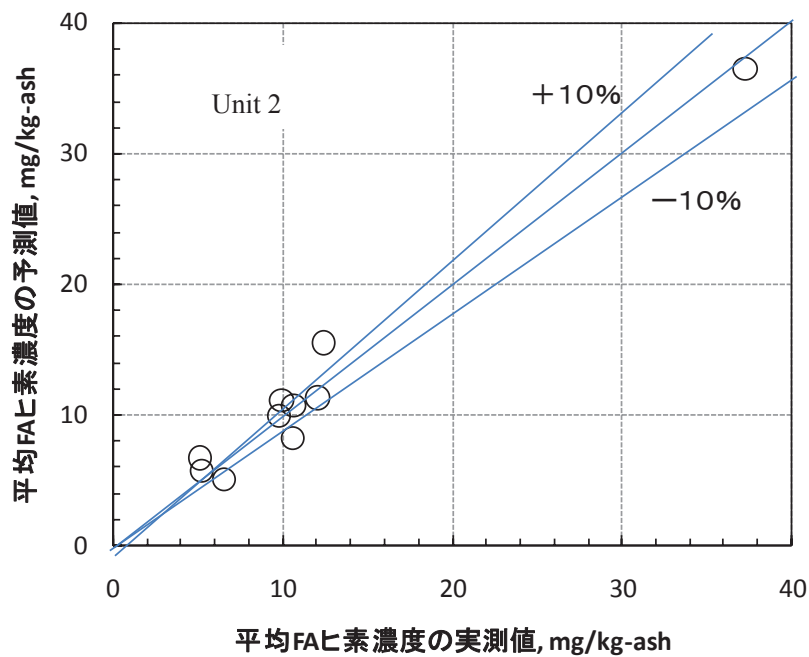


Fig. 2-14 FA ヒ素濃度予測式の予測精度 (2 号機)

2.5 フライアッシュヒ素溶出濃度の予測式の開発

2.5.1 溶出実験およびヒ素溶出濃度測定方法

溶出実験は環境庁告示 13 号⁷⁾に準拠したが，灰捨地余水の pH が 9-10 であることを考慮し，pH を 9-10 の間に調整して行った．溶出液中のヒ素濃度は水素化物発生法を用いた ICP 分析法にて測定した．

2.5.2 サンプルおよび性状

Table 2-8 にヒ素溶出試験を行った炭種のリストを示す．これらは，1 号機 6 炭種，2 号機 6 炭種の合計 12 炭種である．

Table 2-8 ヒ素溶出率予測の検討に使用したサンプル

記号	ユニット	銘柄
E	1U	f 70 % + g 30 %
F		h 100%
H		i 60 % + j 40 %
G	2U	h 100%
I		i 60 % + j 40 %
K		l 65 % + m 35 %
L		m 70 % + n 30 %
M		n 55 % + o 45 %
O	1U	r 50 % + s 50%
P		t 70 % + u 15 % + v 15%
R		w 50 % + u 50 %
Q	2U	u 50 % + w 30 % + v 20 %

ヒ素溶出率% (L_{Asi}) は，EP 第 i 区 ($i = 1, 2, 3$) それぞれについて，(2-9)式で計算した．ここで As_{FAi} は，EP 第 i 区フライアッシュ中ヒ素濃度 (mg/kg-ash, db)， W_{Ash} は溶出試験に供したフライアッシュの重量 [kg]， C_{Asi} はその溶出液中のヒ素濃度 (mg/L)， V_L は溶出試験液の体積 [L]である．平均ヒ素溶出率は，(2-10)式で計算した．

$$L_{Asi} = \frac{C_{Asi} \times V_L}{As_{FAi} \times W_{Ash}} \times 100 \quad (2-9)$$

$$L_{AsAV} = L_{As1} \times 0.85 + L_{As2} \times 0.10 + L_{As3} \times 0.05 \quad (2-10)$$

ここでは，pH9-10 でのヒ素溶出率を予測するモデル式を開発する．まず，解析に使用したデータを Table 2-9 に示す．予測対象とするヒ素溶出率は，1 区から 3 区までの平均値とした．平均値は，灰の集塵重量割合を考慮して，前項(2-10)式で求めた．

Table 2-9 ヒ素溶出率予測式の導出に使用したデータ

ユニット	記号	原炭灰分 %,db	原炭中 Ca, % in ash	原炭中 Fe, % in ash	原炭中 S, %	原炭中 As測定 値	原炭中 As補正 値 ppm, db	灰基準 As補正 値	平均FA As実測 ppm, db	平均FA As予測 ppm, db	固定pH平 均溶出濃 度	固定pH平 均溶出率
1U	E	14.3	3.48	8.3	0.49	1.87	2.14	15.0	14.7	16.7	209	14.2
	F	13.3	0.83	3.4	0.59	0.60	0.84	6.4	4.8	7.0	141	29.1
	H	10.4	4.52	14.4	0.89	3.39	3.69	35.6	35.2	35.5	111	3.1
	O	9.7	3.71	4.4	0.69	1.19	1.45	15.0	16.2	14.6	108	6.7
	P	13.0	1.38	2.0	0.55	0.54	0.78	6.0	6.1	6.6	118	19.3
	R	9.5	2.24	4.9	0.61	0.64	0.88	9.2	10.5	9.0	106	10.1
2U	G	13.3	0.83	3.4	0.59	0.60	0.84	6.4	5.1	6.6	42	8.3
	I	10.4	4.52	14.4	0.89	3.39	3.69	35.6	46.1	36.4	117	2.5
	K	13.9	12.85	14.3	0.37	1.10	1.35	9.8	10.7	10.6	34	3.1
	L	10.3	17.29	14.9	0.39	0.62	0.87	8.4	10.6	8.1	26	2.4
	M	9.7	2.52	13.9	0.58	1.27	1.53	15.8	12.5	15.4	70	5.6
	Q	10.1	1.65	4.0	0.59	0.78	1.02	10.1	9.8	9.8	60	6.2

2.5.3 ヒ素溶出率予測式

ここでは、前項で確立したフライアッシュ中ヒ素濃度予測式から算出した値（フライアッシュ中ヒ素濃度を 2-7 または 2-8 式で予測して、溶出率 2-9、2-10 式で算出する）をもとにヒ素溶出率を計算し（ヒ素溶出率補正值と呼ぶことにする）、それと相関する因子を探索することで高精度のヒ素溶出率予測式を構築する。

まず、このヒ素溶出率補正值と生値（フライアッシュ中ヒ素濃度測定値をもとに溶出率を算出した値）がどの程度異なっているかを見る。Fig. 2-14 で 1、2 号機それぞれで示した。ほとんどの炭種で両者は似た値であるが、1 号機では F 炭が、2 号機では G 炭が比較的大きな補正が行われていることがわかるが、これはあくまで数値上の補正であり、高精度のヒ素溶出率予測式を導出するまでの仮の値という位置づけとなる。

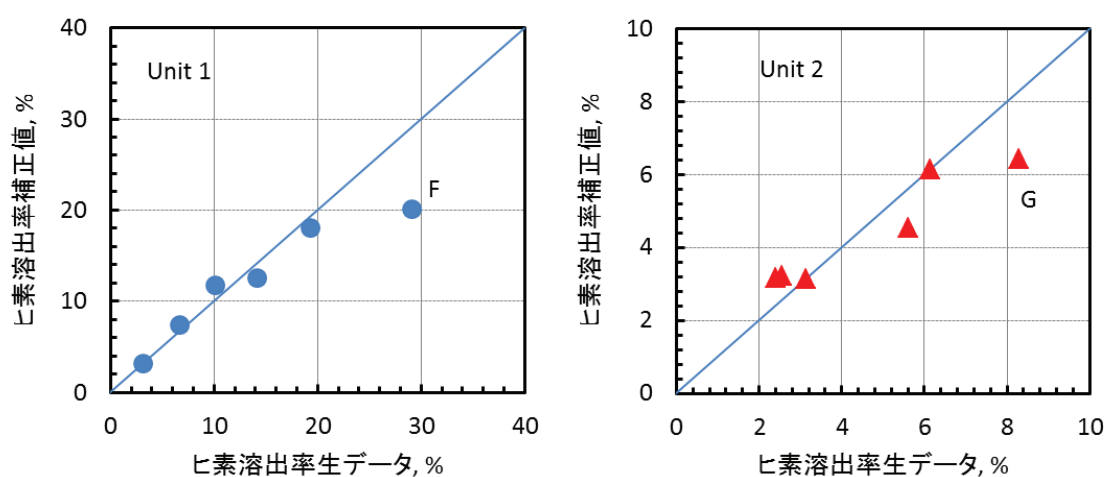


Fig. 2-14 ヒ素溶出率の生値と補正值の比較（左：1号機，右：2号機）

ここで、高精度化のために、予測に用いる因子をフライアッシュの性状データ（実測値）からではなく、原炭の性状データ（実測値）とし、余計な誤差を含まない式を構築することとする。

主な原炭性状（原炭中の CaO, As, S, Fe, 灰分）と溶出率の相関を、Fig. 2-15 から Fig. 2-19 に示す。またフライアッシュヒ素濃度予測値(2-7, 2-8 式)と溶出率の関係を Fig. 2-20 に示す。これらを概観すると、S と灰分以外は溶出率とそこそこの相関にあり、特に CaO は良好な相関をもつように見える。次に、これらを変数とすることで予測式の構築を行う。

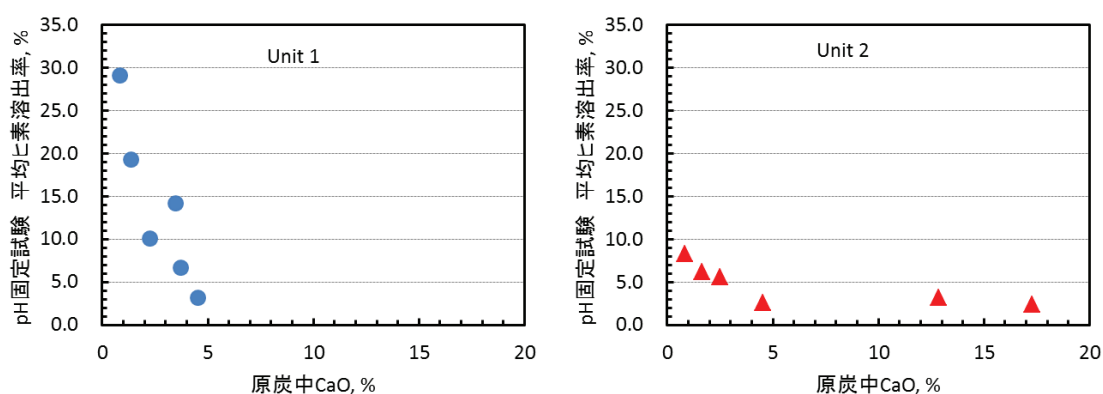


Fig. 2-15 原炭中 CaO とヒ素溶出率の関係（左：1 号機，右：2 号機）

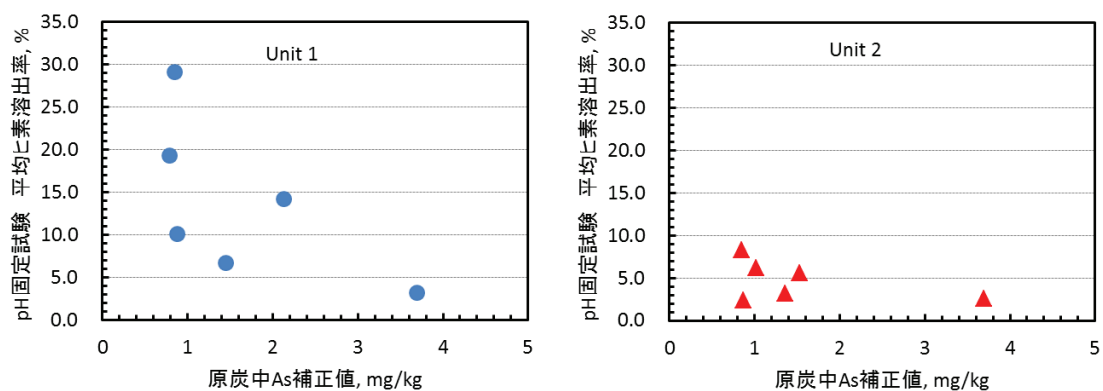


Fig. 2-16 原炭中 As 補正值とヒ素溶出率の関係（左：1 号機，右：2 号機）

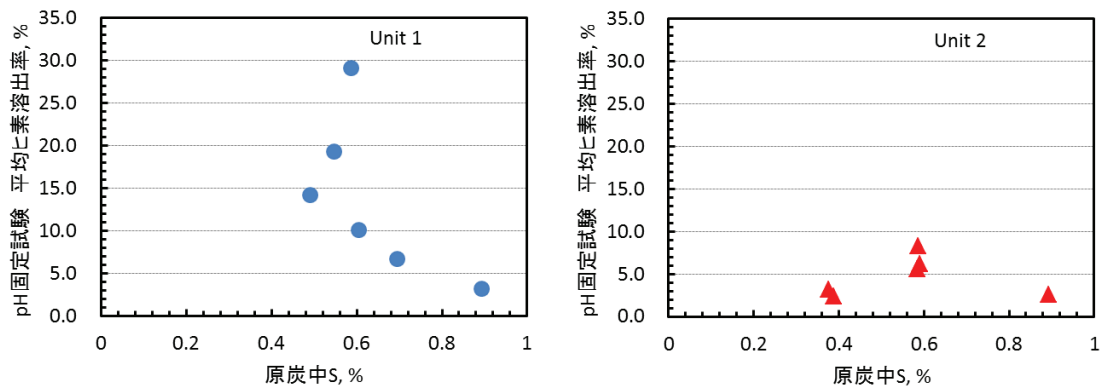


Fig. 2-17 原炭中 S とヒ素溶出率の関係（左：1 号機，右：2 号機）

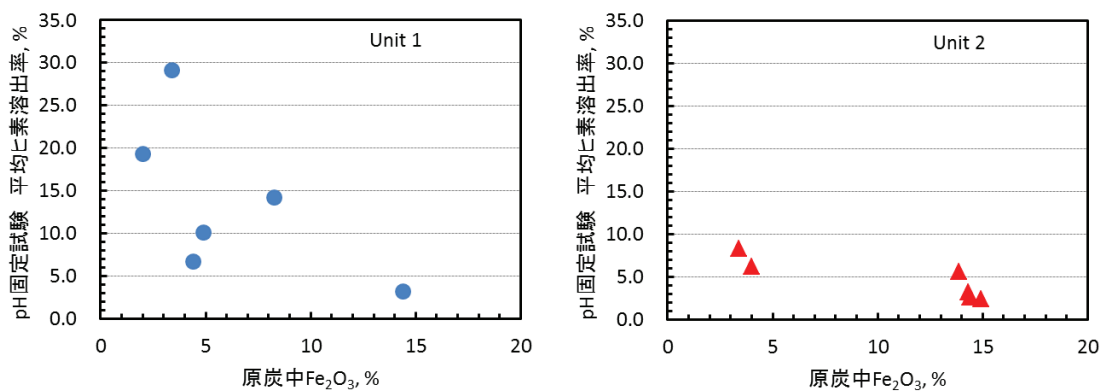


Fig. 2-18 原炭中 Fe₂O₃ とヒ素溶出率の関係（左：1 号機，右：2 号機）

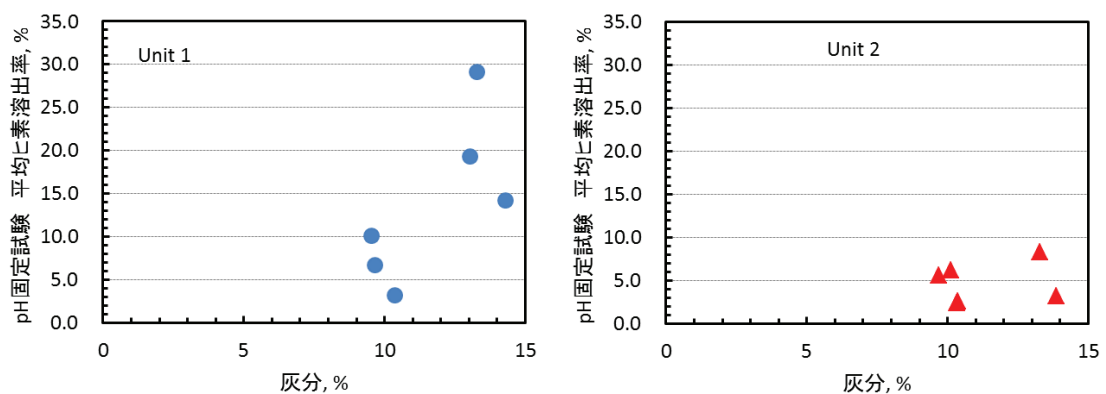


Fig. 2-19 灰分とヒ素溶出率の関係（左：1 号機，右：2 号機）

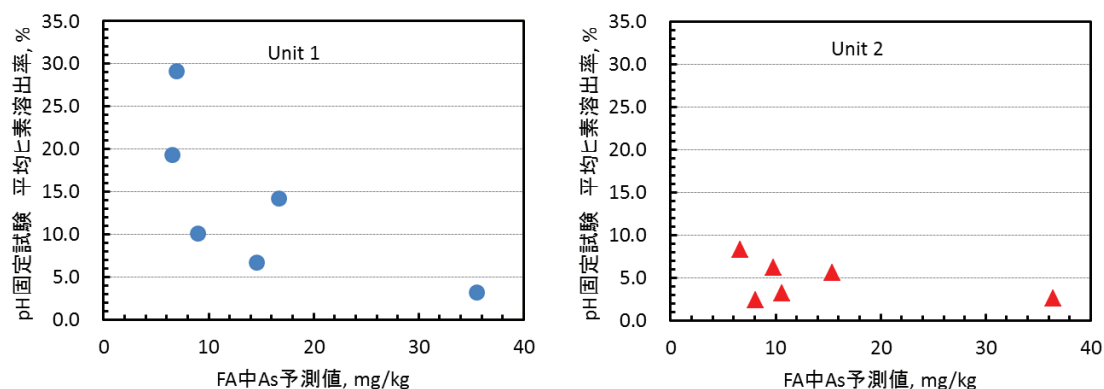


Fig. 2-20 フライアッシュ中ヒ素濃度予測値と溶出率の関係（左：1号機，右：2号機）

Fig. 2-15 から原炭中 CaO %は溶出率と良い相関を持つことがわかった。これは、フライアッシュ中の CaO %は原炭中 CaO %に関係すること、 CaO が多いほどヒ素はアルカリ不溶性物質 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ が生成することが要因となり、溶出率が低下するものと考えられる⁶⁾。一方、 Ca を量的なものさしで見ると、 CaO %のみでは不十分で、単位灰分量あたりの CaO 、すなわち灰基準 CaO %を因子とした方が溶出率とより良い相関を持つことが考えられる。そこで、Fig. 2-21 に、原炭中 $\text{CaO}/\text{Ash} \times 100$ を因子として溶出率との相関を示す。期待されたとおり、 CaO %単独の相関よりも良い相関が1, 2号機ともに得られ、この因子は溶出率予測の因子になり得ると判断できる。

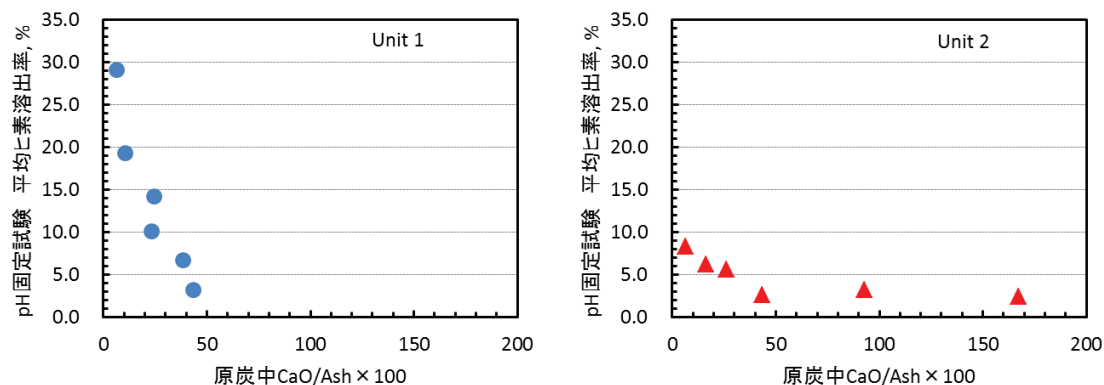


Fig. 2-21 灰基準 CaO %と溶出率の関係（左：1号機，右：2号機）

同様の考え方で、Fig. 2-22 には灰基準 As 濃度補正值 ($\text{As}_m/\text{Ash} \times 100$) と溶出率の関係を示す。灰基準 CaO %ほどではないが、そこそこの相関を持つ。Fig. 2-20 で示したように、フライアッシュ中 As 予測値 (2-7, 2-8 式) を因子としても良いが、できるだけ余計な誤差を含めないというコンセプトから、溶出率予測のもう1つの因子として、原炭中 As 濃度のデータを用いて補正した灰基準 As 補正值を用いることとした。

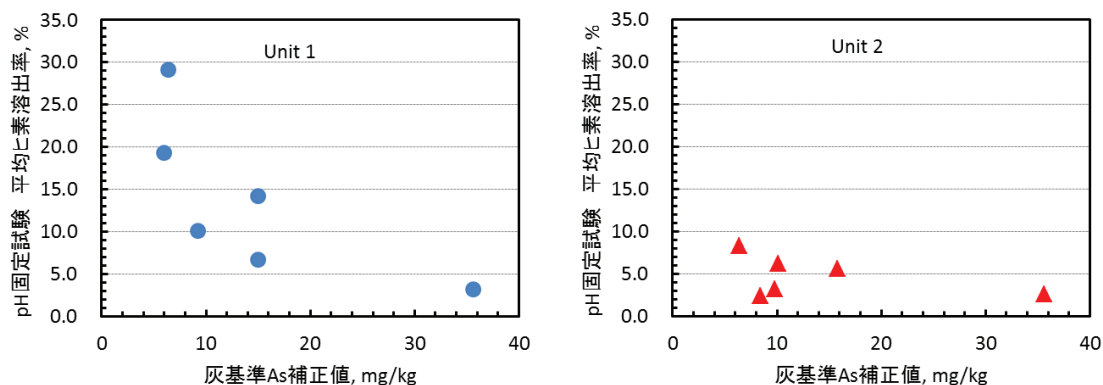


Fig. 2-22 灰基準 As 補正值と溶出率の関係（左：1号機，右：2号機）

以上の2つの因子，灰基準 CaO %と灰基準 As 濃度補正值を因子として，次に溶出率との相関式を導出し，相関係数を得た．なお，予測式の要となる INDEX は，種々検討した結果，次の式とした．

$$\text{INDEX} = (\text{CaO})/(\text{Ash})^a \times (\text{As}_m/\text{Ash} \times 100)^b \quad (2-11)$$

相関係数が最も良くなる INDEX の定数は，1，2号機ともに $a = 1.50$, $b = 0.30$ となった．相関関係および相関式を Fig. 2-23 に示す．

1号機は INDEX が 0.4 以下で急激に溶出率が増加するのに対し，2号機はゆるやかな増加にとどまっており，ユニットにより大きな差異がみられる．そのため，1号機は指数関数での相関，2号機は累乗関数での相関式となった．それぞれの相関係数は，0.981, 0.880 であった．予測式の高精度化として評価すると，1号機は評価できるレベルであるが，2号機はもう少し相関係数を向上させたいところである．

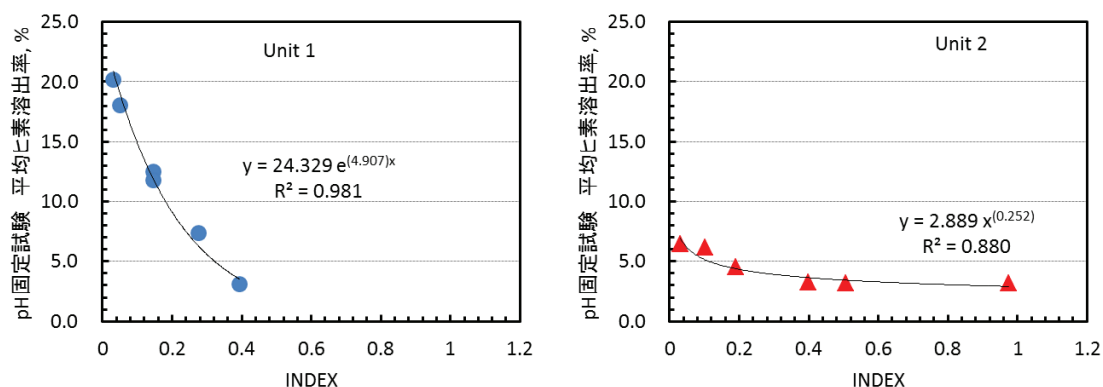


Fig. 2-23 INDEX とヒ素溶出率の関係（左：1号機，右：2号機）

そこで、でみられたように、特に 2 号機で良い相関をもつ Fe_2O_3 % を INDEX に加えることとした。すなわち、

$$\text{INDEX} = (\text{CaO})/(\text{Ash})^a \times (\text{As}_m/\text{Ash} \times 100)^b (\text{Fe}_2\text{O}_3)^c \quad (2-12)$$

である。最小二乗法により、定数を求めると、

$$1 \text{ 号機} : a = 1.50, b = 0.30, c = 0.0$$

$$2 \text{ 号機} : a = 1.50, b = 0.30, c = 1.0$$

が得られ、その相関線は下図のようになった。

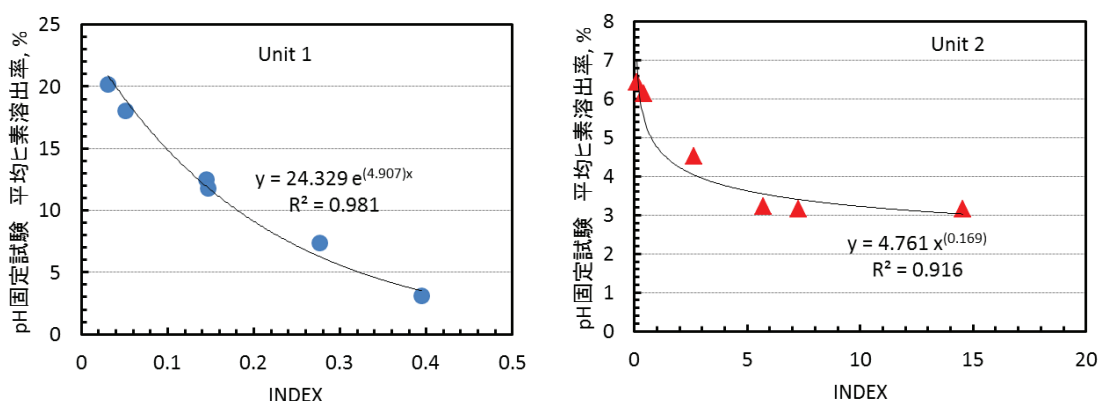


Fig. 2-24 INDEX とヒ素溶出率の関係（左：1 号機，右：2 号機）

これにより 2 号機の相関係数は 0.916 まで向上し、高精度化のレベルに達した。

以上をまとめると、新たに作成した高精度の溶出率予測式は、

- 1 号機について

$$L_{\text{AsAV}}(\%) = 24.329 \times \exp(-4.907 \times \text{INDEX}) \quad (2-13)$$

- 2 号機について

$$L_{\text{AsAV}}(\%) = 4.761 \times (\text{INDEX})^{-0.169} \quad (2-14)$$

この予測式を用いて溶出率予測値を算出し、実測値と比較した結果が Fig. 2-25（1 号機）と Fig. 2-26（2 号機）である。1 号機の予測精度は $\pm 15\%$ 、2 号機は $\pm 10\%$ となり、高精度化が達成された。

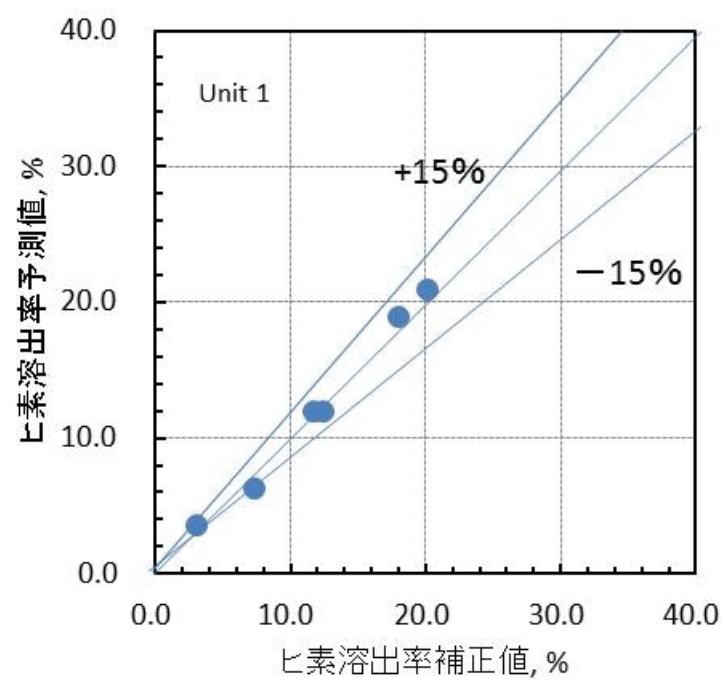


Fig. 2-25 1 号機のヒ素溶出率予測式の予測精度

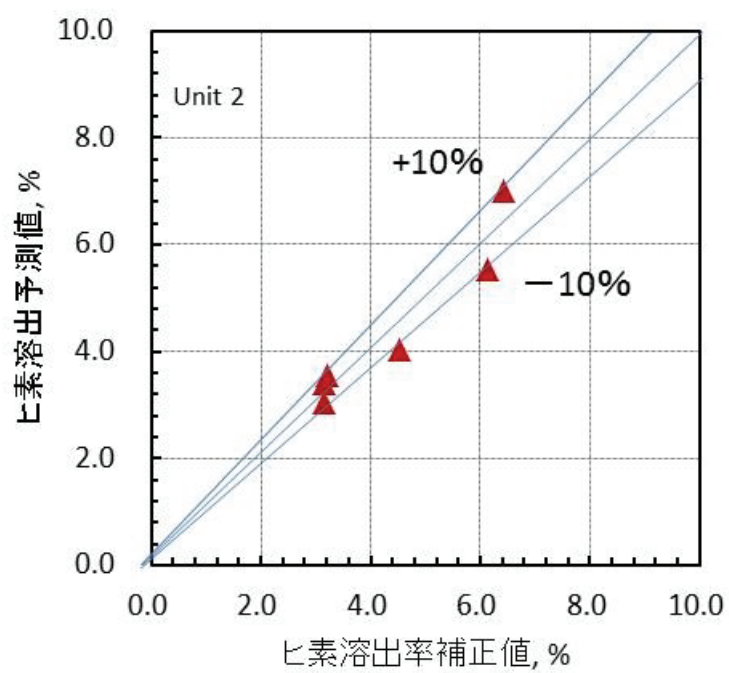


Fig. 2-26 2 号機のヒ素溶出率予測式の予測精度

2.5.4 ヒ素溶出濃度予測式

Fig. 2-27 および Fig. 2-28 は、ヒ素溶出率予測値とフライアッシュ中ヒ素濃度予測値 (As_{AF}) から溶出濃度を算出し、溶出濃度生データ (補正しない値) と比較した図である。この図が第2章での最終結果と言える。1, 2号機のヒ素溶出濃度予測の精度は、それぞれ $\pm 15\%$ 、 $\pm 10\%$ となり、高精度化された結果となった。Table 2-10 には、炭種別の溶出濃度データ、溶出率データ、予測溶出率、予測溶出濃度、予測精度をまとめた。

Table 2-10 各炭種の溶出データと予測データ、精度のまとめ

ユニット	記号	固定pH平均溶出濃度	固定pH平均溶出率	固定pH平均溶出率 (補正)	固定pH平均溶出率 予測値	固定pH平均溶出濃度 予測値	予測精度 (溶出濃度, %)
1U	E	209	14.2	12.5	11.9	200	4
	F	141	29.1	20.2	20.9	146	-4
	H	111	3.1	3.1	3.5	125	-13
	O	108	6.7	7.4	6.3	92	15
	P	118	19.3	18.1	18.9	124	-5
	R	106	10.1	11.8	11.8	107	-1
2U	G	42	8.3	6.4	6.99	46	-9
	I	117	2.5	3.2	3.55	129	-10
	K	34	3.1	3.2	3.41	36	-8
	L	26	2.4	3.2	3.03	25	4
	M	70	5.6	4.5	4.04	62	11
	Q	60	6.2	6.1	5.54	54	10

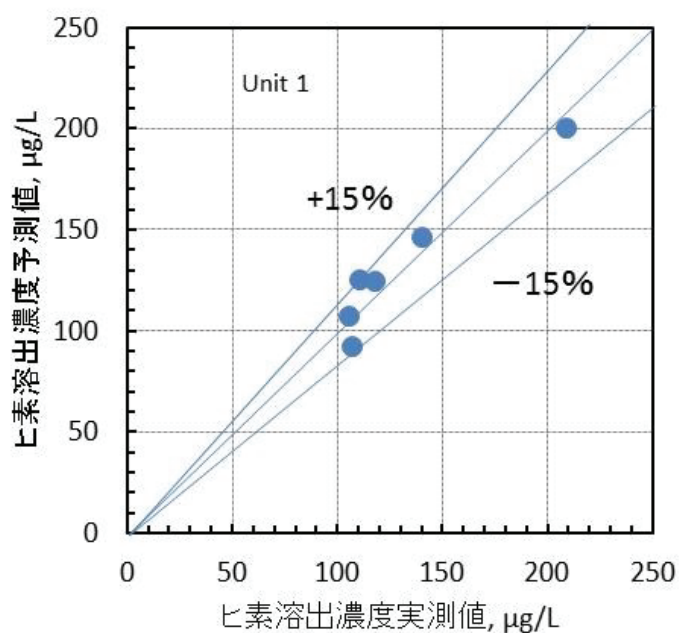


Fig. 2-27 1号機のヒ素溶出濃度の予測精度

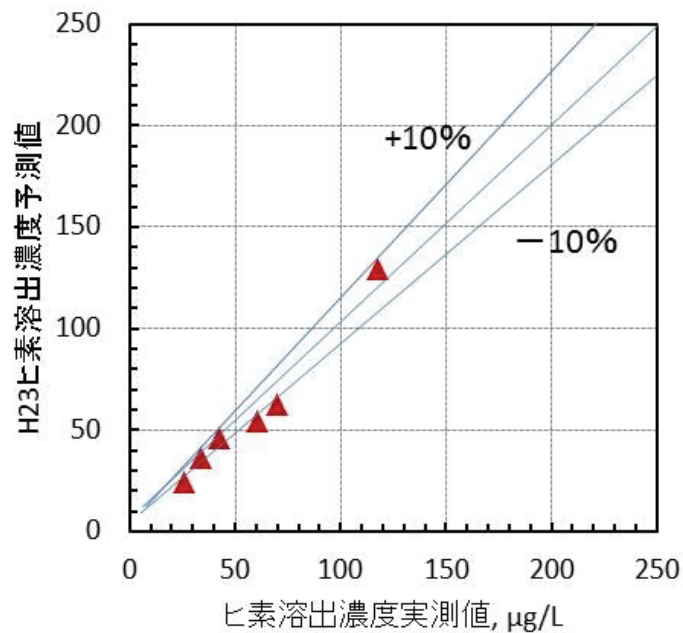


Fig. 2-28 2 号機のヒ素溶出濃度の予測精度

2.6 結言

第2章では、石炭火力発電所の灰捨地余水中のヒ素濃度を、石炭性状から予測する方法を検討し、以下の成果を得た。

1) ヒ素分配について

ヒ素分配は、灰基準ヒ素濃度ではほぼ予測される。ただし、マテリアルバランスを考慮して、原炭ヒ素濃度を補正する必要がある。

フライアッシュ中ヒ素濃度は、1, 2 号機それぞれについて、次式で予測可能である。

・1 号機について

$$As_m = 1.020 \times As_0 + 0.232$$

$$As_{AV} = 0.439 \times (As_m / Ash^{0.65} \times 100) + 0.078 \quad (2-7)$$

・2 号機について

$$As_m = 1.020 \times As_0 + 0.232$$

$$As_{AV} = 0.459 \times (As_m / Ash^{0.65} \times 100) - 0.613 \quad (2-8)$$

As_m は原炭ヒ素濃度補正值[mg/kg-ash, db], As_0 は原炭ヒ素濃度分析値[mg/kg-coal, db], As_{AV} はフライアッシュ中平均ヒ素濃度[mg/kg-ash, db], Ash は原炭灰分[% db]である。

2) ヒ素溶出について

ヒ素溶出は、灰基準 CaO, フライアッシュ中ヒ素濃度ではほぼ予測できる。2 号機につ

いては、 Fe_2O_3 の影響を加味すると相関係数は向上した。

ヒ素溶出率は、1, 2 号機それぞれについて、次式で予測可能である。

・1 号機について

$$L_{AsAV}(\%) = 2.252 \times \exp(-4.627 \times INDEX) \quad (2-13)$$

・2 号機について

$$L_{AsAV}(\%) = 0.476 \times (INDEX)^{-0.169} \quad (2-14)$$

ここで、 $INDEX = (\text{CaO})/(\text{Ash})^a \times (\text{As}_m/\text{Ash} \times 100)^b (\text{Fe}_2\text{O}_3)^c$

である。a, b, c の定数は、

1 号機 : a = 1.50, b = 0.30, c = 0.0

2 号機 : a = 1.50, b = 0.30, c = 1.0

なお、溶出濃度 C_{As} は、1, 2 号機ともに、

$$C_{As} (\text{ppm}) = As_{AV} \times L_{AsAV}(\%) / 100$$

Fig. 2-29 に全体をまとめた図を示す。

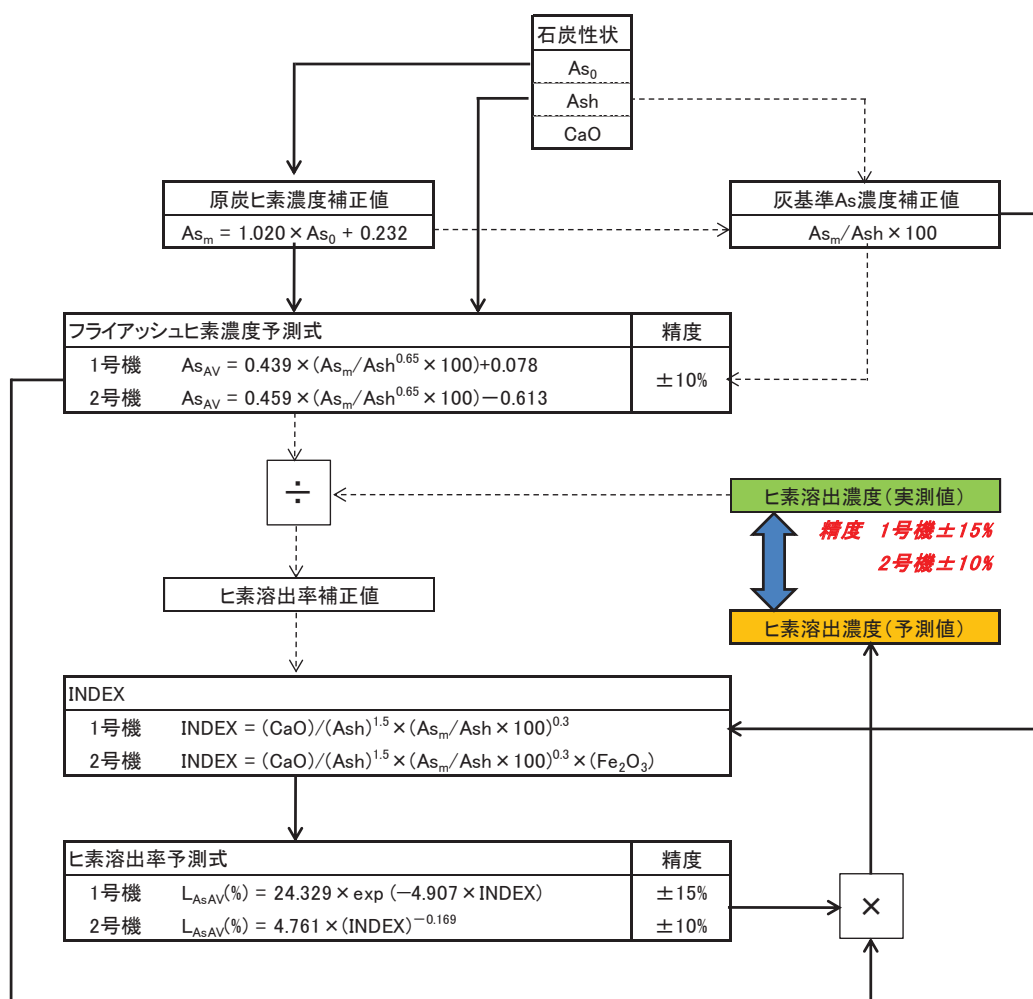


Fig. 2-29 フライアッシュ中ヒ素濃度および溶出濃度予測式と精度のまとめ

2.7 参考文献

- 1) フライアッシュ・クリンカアッシュのできるまで, 日本フライアッシュ協会.
- 2) 日本規格協会, ”石炭類及びコークス類－サンプリング及び試料調製方法”, JIS M 8811.
- 3) 日本規格協会, ”石炭類及びコークス類－工業分析方法”, JIS M 8812.
- 4) 日本規格協会, ”石炭類及びコークス類－機器分析装置による元素分析方法”, JIS M 8819
- 5) 日本規格協会, ”石炭類－試験方法”, JIS M 8801.
- 6) S. Hartuti, “Direct Quantitative Analysis of Arsenic, its Leachability and Speciation in Fly Ashes from Coal Fired Power Plants”, Gifu University, 2015, Ph. D. Thesis.
- 7) 環境省, “産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法”, 環境庁告示第 13 号.

第3章 フライアッシュからの微量元素溶出抑制法の開発

3.1 緒言

現在石炭灰はそのほとんどが有効利用されている。電気事業における分野別有効利用割合は、2014年度においてセメント分野が65.8%と依然として高い割合となっている¹⁾。今後我が国のセメント需要は2020年の東京オリンピック以降増加は期待できず、そのため石炭灰の有効利用の拡大には、土砂代替材などへの適用が考えられる。しかし、石炭灰にはシリカ、アルミナをはじめとしてヒ素やホウ素、セレンといった微量物質まで様々な元素が含まれているため、土木材料として有効利用する際には土壌環境基準を満足することを確認しなければならない。一部の炭種のフライアッシュは土壌環境基準濃度を超える濃度を溶出する場合があるため、その溶出抑制法の開発が積極的に進められている。例えば、消石灰をFAに混合するなど、カルシウム含有物質による溶出抑制法の開発が進められているが、これらの方法はコスト面で課題がある²⁾³⁾。一方他事業から排出される廃棄物を溶出抑制剤として有効利用することができれば、低コストでの溶出抑制が可能である。

本研究では、石炭灰の大量有効利用に際して問題となる可能性がある微量物質(ヒ素、ホウ素、セレン)の溶出に関し、他事業の廃棄物を用いての溶出抑制技術の検討を行う。

3.2 溶出抑制効果の検証に関わるサンプルの準備

3.2.1 石炭灰サンプル

溶出抑制剤の検証にあたっては、微量元素が比較的高い濃度で溶出するフライアッシュが好ましい。当研究室のフライアッシュサンプルの中から、灰中カルシウム濃度が低く、ヒ素、ホウ素、セレンの溶出濃度が比較的高い炭種で、かつサンプル残量が多いフライアッシュである H を検証用フライアッシュ（以下 FA という）として選定した。このフライアッシュは、実際の火力発電プラント 1 号機（E P 1 室）から採取されたものである。

Tabele 3-1 に FA の性状および微量物質の溶出濃度を示す。

Tabele 3-1 溶出抑制剤の検証に選定したフライアッシュの性状

炭種			H
ユニット			1号機
種類			EP1
化学組成	SiO ₂	[%]	59.25
	Al ₂ O ₃		25.63
	TiO ₂		1.99
	Fe ₂ O ₃		7.49
	CaO		2.05
	MgO		0.79
	Na ₂ O		0.60
	K ₂ O		1.56
	P ₂ O ₅		0.18
	MnO		-
	V ₂ O ₅		0.03
	SO ₃		0.42
溶出量	As	[μg/L]	48.66
	B	[mg/L]	5.39
	Se	[μg/L]	86.9
溶出液pH		[-]	10.38

3.2.2 ペーパースラッジ灰およびフィルターケーキのサンプル

安価な溶出抑制剤として、製紙過程で発生する廃棄物であるペーパースラッジの燃焼灰に着目した。ペーパースラッジは、製紙種類によって性状が異なることが考えられることから、4種類のペーパースラッジ灰を用意した。

一方、カルシウム含有量が高いことから、石灰製造工程で発生する石灰石フィルターケーキも1種類用意した。

ペーパースラッジ灰（PS 灰という）4種類およびフィルターケーキ（FC という）1種類の組成を Table 3-2 に示す。PS 灰は種類によって CaO 含有量が異なり、18.7%-46.3%の範囲にあった。また FC は最も CaO 含有量が高く、59.2%であった。

Table 3-2 溶出抑制剤（PS 灰4種とFC）の組成

サンプル名			PS灰(2)	PS灰(3)	PS灰(4)	PS灰(5)	FC
化学組成	SiO ₂	[%]	26.81	31.47	44.21	42.36	23.31
	Al ₂ O ₃		19.79	12.40	22.23	19.80	13.87
	TiO ₂		3.27	0.38	2.56	2.11	0.06
	Fe ₂ O ₃		1.97	5.13	2.63	5.56	2.33
	CaO		37.21	46.31	18.77	19.51	59.18
	MgO		2.04	3.28	3.42	3.30	0.96
	Na ₂ O		0.18	0.24	0.95	0.41	0.03
	K ₂ O		0.95	0.20	2.09	1.99	0.25
	P ₂ O ₅		1.47	0.18	1.75	1.54	0.00
	MnO		0.04	0.03	0.05	0.06	0.04
	V ₂ O ₅		0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
	SO ₃		6.26	0.36	1.31	3.33	0.00

3.3 実験方法および分析方法

3.3.1 溶出試験法

Fig. 3-1 に示す手順で FA と PS 灰、または FA と FC を混合、養生、風乾し、溶出試験を行なった。また、比較のため FA と水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）の混合物も作成した。FA に対するそれぞれの溶出抑制剤の混合量は、仕上がり混合物の Ca 含有量が 5.0% または 10% となるように、表 3.1 および表 3.2 の灰中 CaO 濃度から算出し、調整した。

仕上がり混合物は、環境庁告示 46 号に準拠し溶出試験を行った⁴⁾。手順は次の通りである。

- ①試料 50 g を入れたポリエチレンボトルに蒸留水 500 ml を加えた。
- ②200 rpm に設定した振とう機で 6 時間振とうした。
- ③遠心分離装置と減圧濾過装置で溶出液と試料を分離した。
- ④後述の分析法で溶出液の微量物質濃度を定量分析した。

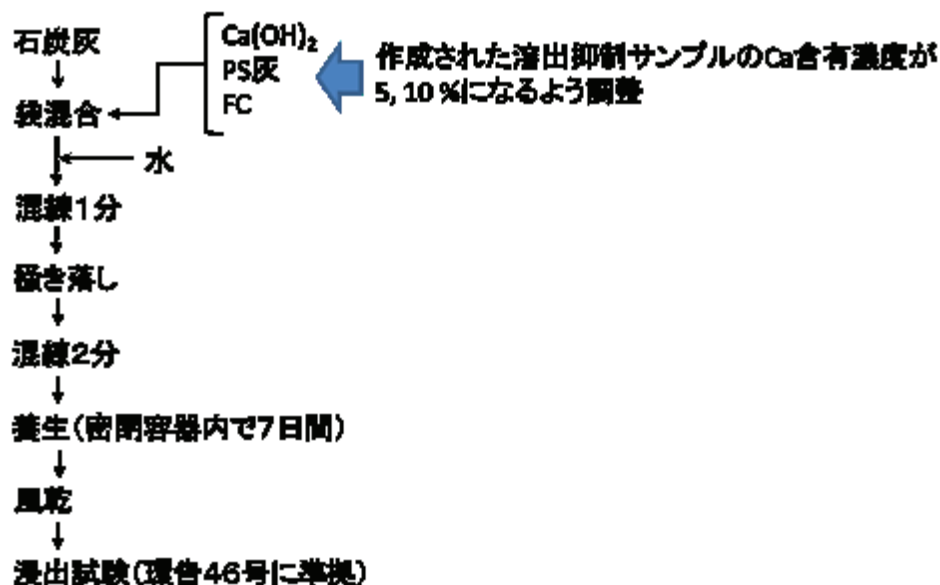


Fig. 3-1 溶出抑制剤の混合手順

3.3.2 ヒ素分析方法

溶出液中ヒ素の濃度測定には、水素化物発生 ICP 発光分光分析法を使用した。測定装置には、水素化物発生装置が付属した誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES, 堀場・JOVIN YBON ULTIMA2)を使用した。手順は次の通りである。

①溶出液 1 mL に 20%ヨウ化カリウム溶液 1 mL と 1.2N 塩酸 2 mL, 蒸留水 6 mL を加え溶液中のヒ素を還元させた。

②水素化物発生装置にて、還元させた溶液と 1.2N 塩酸, 0.8%水素化ホウ素ナトリウム溶液を混ぜ合わせヒ素を水素化物とし, ICP に導入した。

3.3.3 ホウ素分析方法

溶出液中ホウ素の濃度は、ICP 発光分光分析法を使用し測定した。測定装置には、誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES, 堀場・JOVIN YBON ULTIMA2)を使用した。

3.3.4 セレン分析方法

溶出液中セレンの濃度測定には、水素化物発生 ICP 発光分光分析法を使用した。測定装置には、水素化物発生装置が付属した誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES, 堀場・JOVIN YBON ULTIMA2)を使用した。手順は次の通りである。

①溶出液 1 mL に 1.2N 塩酸 4 mL と蒸留水 5 mL を加え溶液中のセレンを還元させた。

②水素化物発生装置にて、還元させた溶液と 1.2N 塩酸, 0.8%水素化ホウ素ナトリウム溶液を混ぜ合わせセレンを水素化物とし, ICP に導入した。

3.3.5 イオン分析方法

溶出液中の陽イオンをイオン分析計（DKK-TOA, IA-300）を用いて測定した。

3.4 溶出抑制剤の検証結果（ヒ素）

3.4.1 PS 灰のヒ素溶出抑制効果の確認

Fig. 3-2 は、溶出抑制剤 6 種（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, PS 灰 4 種および FC）各々を FA に混合し、仕上がり混合物の Ca 濃度を 5.0 % および 10 % とした、合計 12 種類のサンプルの As 溶出濃度を棒グラフで示した図である。比較基準として、FA 単体（図では FA H と表示）の As 溶出濃度を一番左に示してある。また、同図には溶出液の pH を折れ線グラフで示している。Table 3-3 には、これらのデータを記した。

まず $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は As 溶出抑制に非常に効果があり、FA が 48.7 $\mu\text{g/l}$ であった溶出量が Ca 5 % サンプルで 1.3 $\mu\text{g/l}$ まで低減された。その溶出抑制率は、Ca 5%, Ca 10% サンプルでそれぞれ 97.4 %, 100 % であった（Table 3-3）。なお、溶出抑制率は次式で計算した。

$$\text{溶出抑制率(\%)} = \{ (\text{FA H の溶出量}) - (\text{溶出抑制材混合物の溶出量}) \} \\ \div (\text{FA H の溶出量}) \times 100$$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出抑制効果としては、次のようなメカニズムが考えられる。すなわち、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中の Ca イオン（ Ca^{2+} ）は、イオン交換により無機物質（フライアッシュ表面）に一様に分散・付着する性質があるため（石炭ガス化研究の分野では良く知られている現象）、フライアッシュに分散して結合している As に効果的に結合・不溶化し、ヒ素の溶出を抑制したものと考えられる。

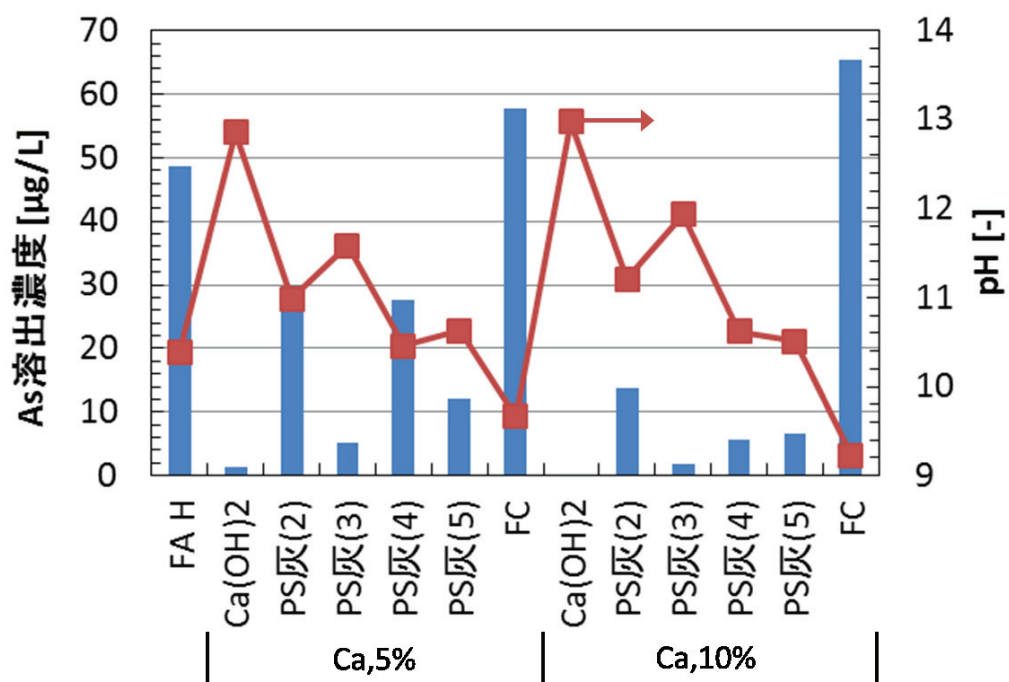


Fig.3-2 各種溶出抑制剤のヒ素溶出濃度と溶出 pH の違い

Table 3-3 溶出抑制剤のヒ素溶出抑制効果

試料	Ca [wt%]	As溶出量 [μg/L]	溶出液pH	溶出抑制率 [%]
FA H	1.46	48.66	10.38	0.0
Ca(OH)2	5	1.26	12.86	97.4
PS灰(2)	5	28.62	10.99	41.2
PS灰(3)	5	5.12	11.58	89.5
PS灰(4)	5	27.71	10.46	43.1
PS灰(5)	5	12.06	10.63	75.2
FC	5	57.75	9.66	-18.7
Ca(OH)2	10	0.00	12.98	100.0
PS灰(2)	10	13.68	11.21	71.9
PS灰(3)	10	1.84	11.94	96.2
PS灰(4)	10	5.66	10.62	88.4
PS灰(5)	10	6.71	10.51	86.2
FC	10	65.29	9.23	-34.2

次に PS 灰(2)～(5)を比較すると、Ca 5%サンプルは(3)>(5)>(4)>(2)の順に、Ca 10%サンプルは(3)>(4)>(5)>(2)の順にヒ素抑制効果が高いことがわかる。また、Ca 10%サンプルの方が Ca 5%サンプルよりも確実にヒ素溶出濃度が低減していることがわかる。これらの結果と、 Ca(OH)_2 の高い抑制効果と後述する FC の抑制無効果の結果を鑑みると、水溶性 Ca がヒ素溶出抑制に効果的に働いていることは明らかである。

ヒ素の土壤環境基準は、溶出試験での溶出濃度 0.01 mg/L (10 $\mu\text{g/L}$) であるから、PS 灰(2)は Ca 10 %時でも土壤環境基準を満たさない。

さて、溶出液中に Ca が多く存在すると pH は高くなることは良く知られている。そこで、Fig.3-3 に溶出液 pH とヒ素溶出濃度の関係をすべてのサンプルについて示した。 Ca(OH)_2 は水溶性 Ca であるため最も pH が高く、pH = 13 付近となる。

全体的にみると、pH とヒ素溶出濃度は線形の関係を示し、pH が高いほどヒ素溶出濃度は低くなる傾向を示した。詳細にみると、PS 灰(4)と(5)は、pH が 10.5 程度で FA H とあまり変わらないのにヒ素溶出は抑制されていることがわかる。pH によってある程度のヒ素抑制効果を予測できるものの、PS 灰(4)と(5)のように、pH だけではヒ素溶出効果を正確に判定することはできないものもある。

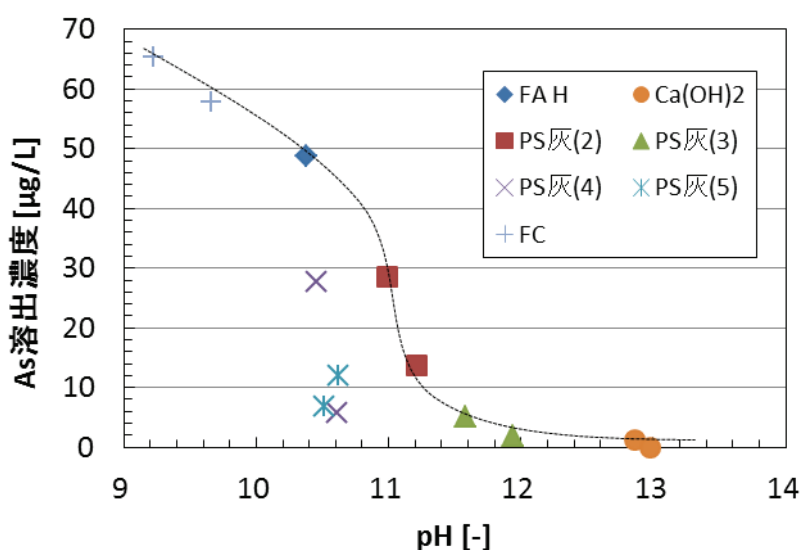


Fig.3-3 各種溶出抑制剤の溶出液 pH とヒ素溶出濃度の関係

そこで、溶出液中の各種元素のイオン濃度を測定し、ヒ素溶出濃度との関係を調べた。溶出液中のイオン濃度は、イオンクロマトグラフを用いて Ca と Na, Li, NH_4 , K, Mg について測定した。

Ca 溶出濃度とヒ素溶出濃度の関係を調べた結果を Fig.3-4 に示す。両者の相関は Ca 溶出濃度が高くなるほどヒ素溶出濃度が低くなる傾向を示しているものの、Fig.3-3 で示した相関よりもむしろ悪く、PS 灰(2)と(3)と(4)が相関からはずれ、水溶性 Ca のみが

ヒ素溶出抑制の役割を担っているわけではないことを示している。

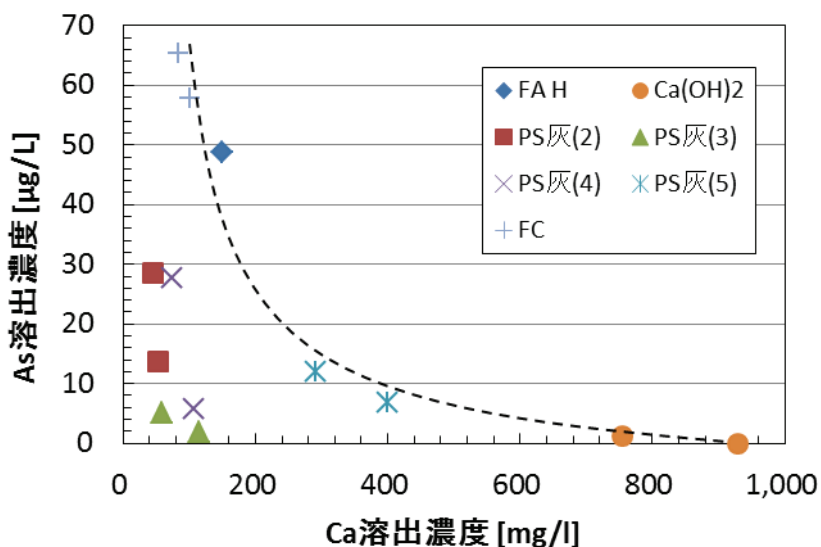


Fig.3-4 各種溶出抑制剤の Ca 溶出濃度とヒ素溶出濃度の関係

次に、Na 溶出濃度とヒ素溶出濃度の関係を調べた (Fig.3-5)。両者の相関は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と PS 灰(3)を除けば良い相関を示していることがわかる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の場合は、高い Ca イオン濃度がヒ素溶出抑制に大きく作用したためであるから (Fig.3-4)、この図ではずれていても不思議ではない。一方、PS 灰(3)は、Ca による効果も Na による効果もさほどではないのにヒ素溶出が抑制されている。これは、Ca と Na 以外のほかの元素がヒ素溶出抑制に働いているものと考えられる。

Ca と Na 以外の Li, NH_4 , K, Mg について、それらとヒ素溶出濃度の関係をしらべたが、いずれも明確な関連はなかった。

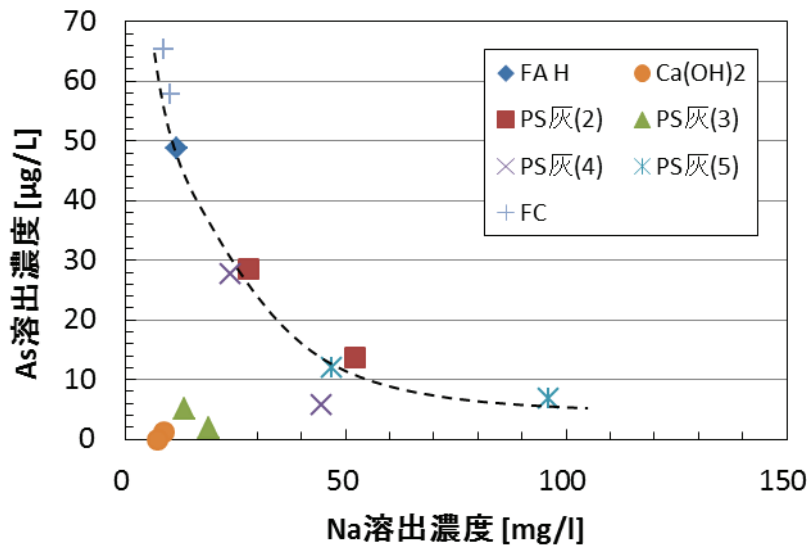


Fig.3-5 各種溶出抑制剤の Na 溶出濃度とヒ素溶出濃度の関係

3.4.2 FC のヒ素溶出抑制効果の確認

Fig.3-2, Table 3-3, Fig.3-3 では FC のヒ素溶出抑制効果の検証結果も示している。FC は Ca 含有量が最も高いにもかかわらず、抑制効果はほとんどないどころか、むしろヒ素溶出を増加させる傾向をもつことがわかった。

FC 混合物の溶出液 pH は 9.2-9.7 程度であり、ヒ素溶出抑制に効果ある pH 値ではないこと、Ca イオン濃度は 83-101 mg/l でヒ素溶出抑制に効果ある Ca イオン濃度ではないこと、また、Na イオン濃度は低いため、ヒ素溶出濃度は高く、抑制効果を示さないことがわかる (Fig.3-3 から Fig.3-5)。これは FC の組成が炭酸カルシウム CaCO_3 で比較的安定的な物質であるためと考えられる。

3.5 溶出抑制剤の検証結果（ホウ素）

Fig.3-6 は、溶出抑制材 6 種 (Ca(OH)_2 , PS 灰 4 種および FC) について、Ca 濃度を 5.0 %および 10 %とした場合のホウ素溶出濃度を棒グラフで示した図である。また、同図には溶出液 pH を折れ線グラフで示している。溶出試験は、As, B および後に示す Se を同時に行っているため、この pH データは Fig.3-2 で示したものと同一データである。

Fig.3-6 から、まず Ca(OH)_2 は As 溶出抑制と同様、B 溶出抑制にも非常に効果があることがわかる。Table 3-4 に示すように、その溶出抑制率は、Ca 5%, Ca 10%でともに 98% 程度であった。これは重要な結果であり、As と B は Ca(OH)_2 の添加によって同時に溶出抑制可能であることを示している。

PS 灰(2)-(5)を比較すると、Ca 5%時、Ca 10%時ともに、(3)>(5)>(2)>(4)の順に B 溶出抑制効果が高いことがわかった。B の土壤環境基準は、溶出試験での溶出濃度 1 mg/L であるから、PS 灰(3)以外の PS 灰は Ca 10%時でも土壤環境基準を満たさず、PS 灰の混

合率をさらに高める必要がある。

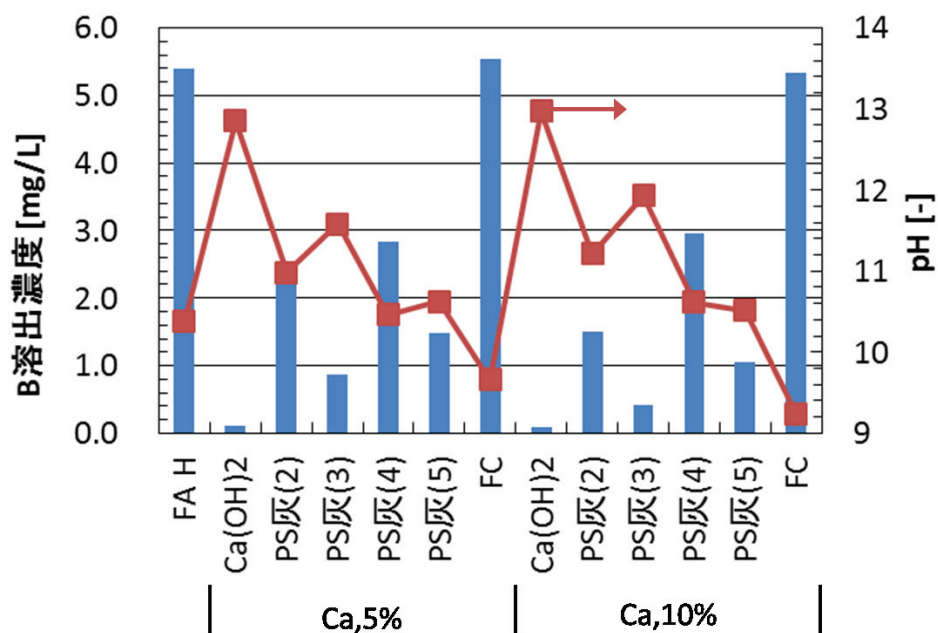


Fig.3-6 各種溶出抑制剤のホウ素溶出濃度と溶出 pH の違い

Table 3-4 溶出抑制剤のホウ素溶出抑制効果

試料	Ca [wt%]	B溶出量 [mg/L]	溶出液pH	溶出抑制率 [%]
FA H	1.46	5.39	10.38	0.0
Ca(OH)2	5	0.10	12.86	98.1
PS灰(2)	5	2.26	10.99	58.2
PS灰(3)	5	0.87	11.58	83.9
PS灰(4)	5	2.83	10.46	47.5
PS灰(5)	5	1.48	10.63	72.6
FC	5	5.55	9.66	-3.0
Ca(OH)2	10	0.10	12.98	98.2
PS灰(2)	10	1.50	11.21	72.2
PS灰(3)	10	0.41	11.94	92.4
PS灰(4)	10	2.96	10.62	45.1
PS灰(5)	10	1.06	10.51	80.3
FC	10	5.34	9.23	1.0

Fig.3-7 は溶出液 pH と B 溶出濃度の関係である。As の場合と同様、両者には良い相関がみられるが、PS(5)は全体的な相関からはずれており、低い pH ながらも B 溶出濃度は抑制されているように見える。FC は、As と同様、B 溶出の抑制効果は見られなかった。

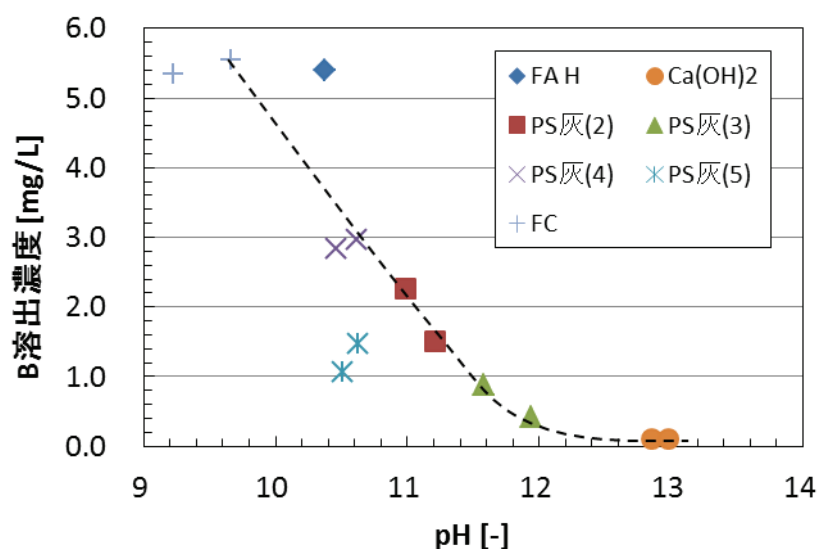


Fig.3-6 各種溶出抑制剤の溶出液 pH とホウ素溶出濃度の関係

次に、いくつかのパラメーターと B 溶出濃度の関係を見る。Fig.3-7 は Ca イオン濃度と B 溶出濃度の関係、Fig.3-8 は Na イオン濃度と B 溶出濃度の関係である。As 溶出についてのパラメーターサーベイの結果と同様、Ca イオン濃度、Na イオン濃度が高くなるほど、B 溶出濃度は低くなる傾向が得られ、溶出抑制のメカニズムは、As と B は同様であると言える。

Fig.3-9 は、As 溶出濃度と B 溶出濃度の関係をすべてのサンプルについてプロットした結果である。概ね両者は良い相関にあり、As と B は同時に抑制可能であることを示している。

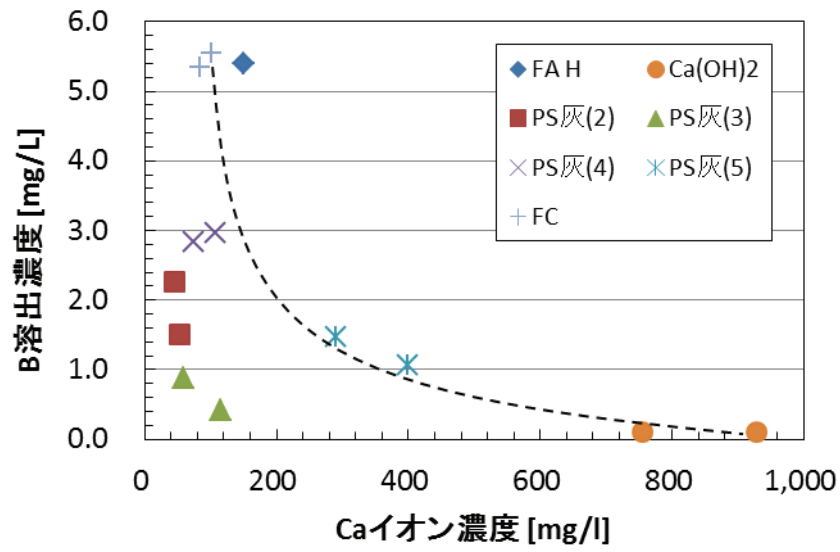


Fig.3-7 各種溶出抑制剤の Ca 溶出濃度とホウ素溶出濃度の関係

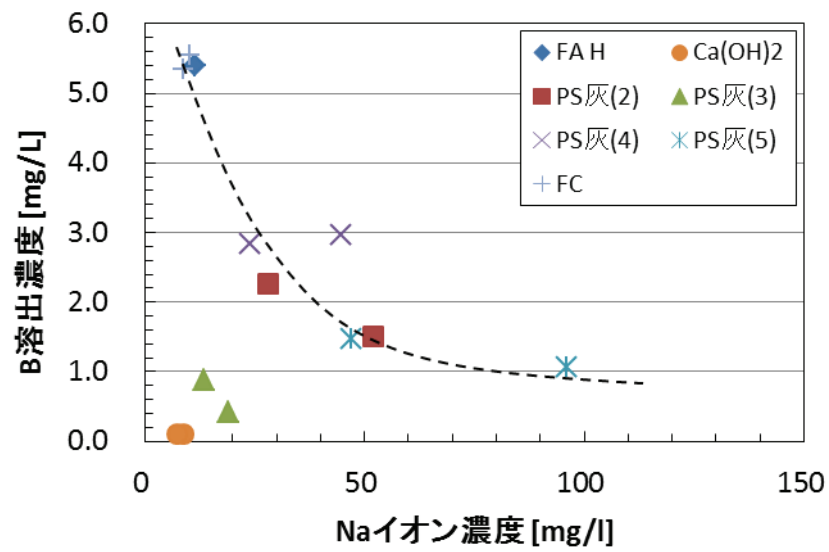


Fig.3-8 各種溶出抑制剤の Na 溶出濃度とホウ素溶出濃度の関係

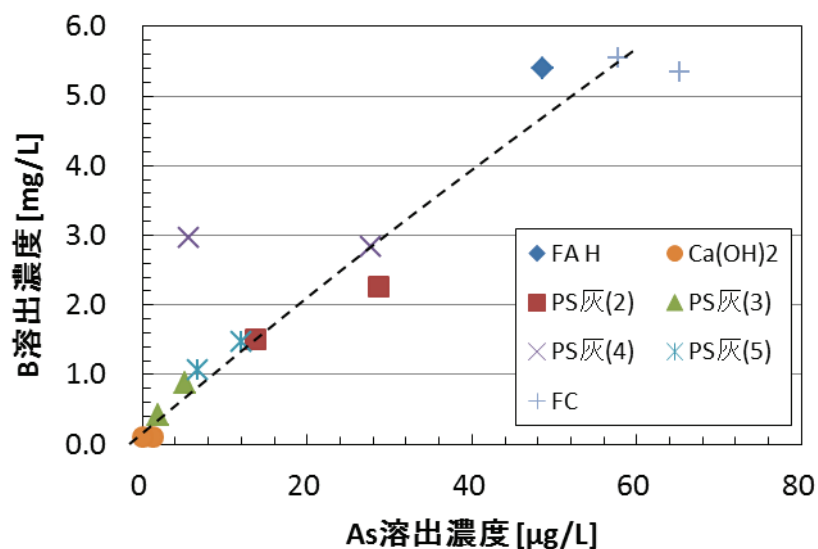


Fig.3-9 各種溶出抑制剤のヒ素溶出濃度とホウ素溶出濃度の関係

3.6 溶出抑制剤の検証結果（セレン）

Fig.3-10 は、サンプル 6 種の Ca 濃度を 5.0 % および 10 % とした場合の Se 溶出濃度の変化を棒グラフで示した図である。また、同図には溶出液の pH も示している。

セレンについても Ca(OH)_2 は溶出抑制に非常に効果があることが Fig.3-10 からわかる。溶出抑制率は、Ca 5%, Ca 10% でともに 91% 程度であった (Table 3-5)。このことは、As, B, Se が Ca で同時に抑制可能であることを示している。 Ca(OH)_2 で As, B, Se の溶出抑制効果を比較すると、Ca 5.0% の時、それぞれの溶出抑制率は 97.2 %, 98.0 %, 91.1 % であったから、Ca の抑制効果は、 $\text{B} > \text{As} > \text{Se}$ の順に強いことを示している。

Fig.3-10 で PS 灰(2)～(5)を比較すると、Ca 5.0% の時、(5)>(3)>(4)>(2)の順に Se 溶出抑制効果が高く、Ca 10% 時(5)>(4)>(3)>(2)の順に Se 溶出抑制効果が高くなった。これらの序列は、As や B の序列と異なるものである。また、FC も PS 灰ほどではないが、ある程度の抑制効果がみられたことが特徴的であった。Se の土壤環境基準は、溶出試験での溶出濃度 0.01 mg/L (10 μg/L) であるから、PS 灰(2)は Ca 10 % 時でも土壤環境基準を満たさず、PS 灰の混合率をさらに高める必要がある。

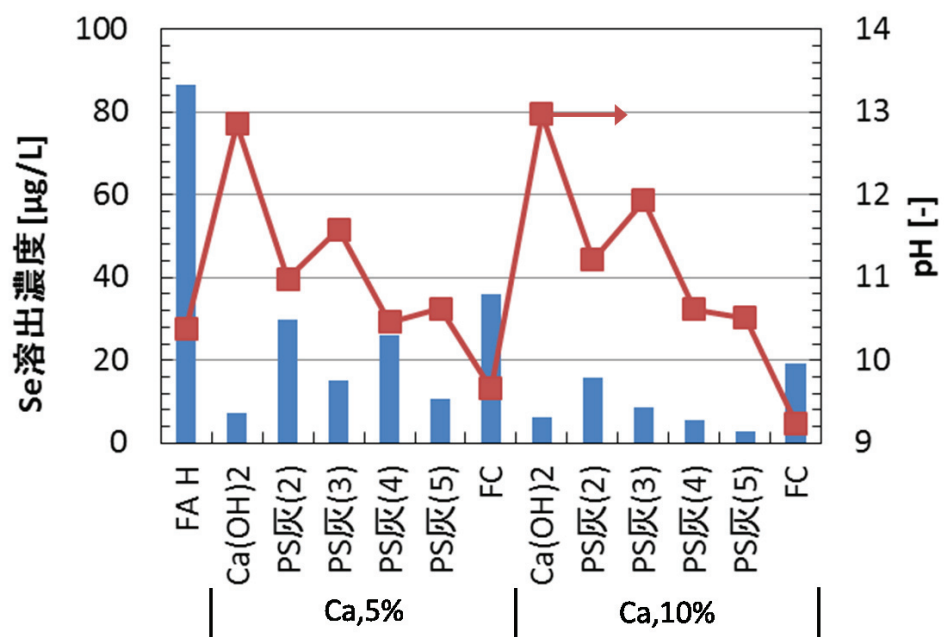


Fig.3-10 各種溶出抑制剤のセレン溶出濃度と溶出 pH の違い

Table 3-5 溶出抑制剤のセレン溶出抑制効果

試料	Ca [wt%]	Se溶出量 [μg/L]	溶出液pH	溶出抑制率 [%]
FA H	1.46	86.39	10.38	0.0
Ca(OH)2	5	7.15	12.86	91.7
PS灰(2)	5	29.85	10.99	65.4
PS灰(3)	5	15.00	11.58	82.6
PS灰(4)	5	26.04	10.46	69.9
PS灰(5)	5	10.60	10.63	87.7
FC	5	36.04	9.66	58.3
Ca(OH)2	10	6.16	12.98	92.9
PS灰(2)	10	15.91	11.21	81.6
PS灰(3)	10	8.57	11.94	90.1
PS灰(4)	10	5.54	10.62	93.6
PS灰(5)	10	2.80	10.51	96.8
FC	10	19.19	9.23	77.8

Fig.3-11 は溶出液 pH と Se 溶出濃度の関係である。概ね、pH の上昇に対して Se 溶出濃度が低くなる傾向は、As や B の場合と同様である。

次に、Se 溶出についてのパラメーターサーベイである。Fig.3-12 は Ca イオン濃度と Se 溶出濃度の関係、Fig.3-13 は Na イオン濃度と Se 溶出濃度の関係である。As および B 溶出挙動と同様、Ca イオン濃度、Na イオン濃度が高くなるほど Se 溶出濃度は低くなる傾向が得られた。Fig.3-14 に As 溶出濃度と Se 溶出濃度の関係、Fig.3-15 に B 溶出濃度と Se 溶出濃度の関係をすべてのサンプルについてプロットした。PS 灰(5)が両図において相関からはずれているが、概ね両者は良い相関にあり、As、B、Se は同時に抑制可能であることを示している。

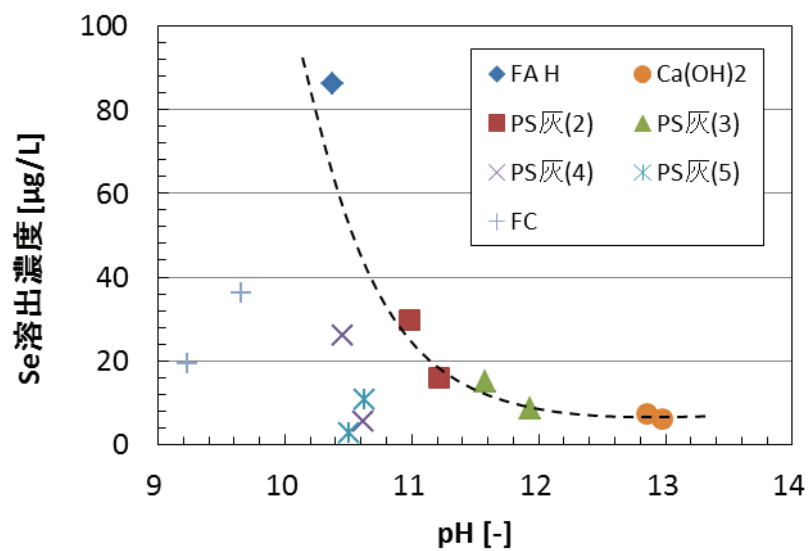


Fig.3-11 各種溶出抑制剤の溶出液 pH とセレン溶出濃度の関係

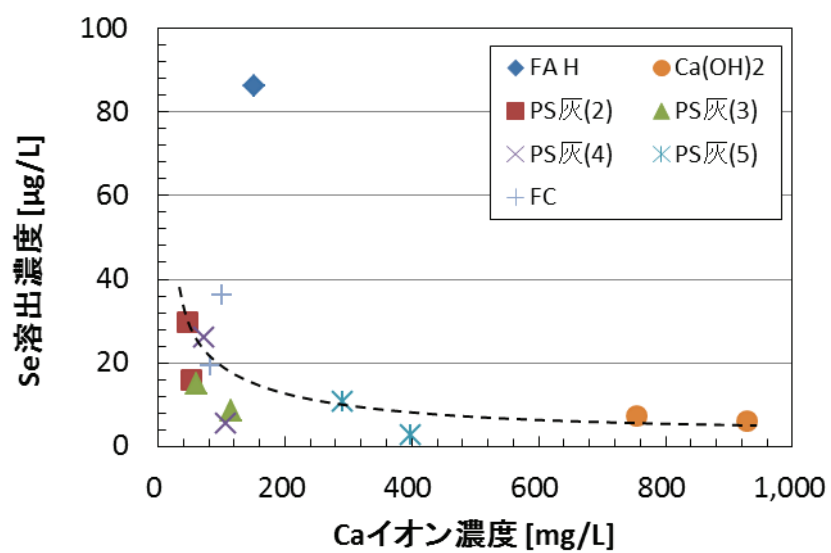


Fig.3-12 各種溶出抑制剤の Ca 溶出濃度とセレン溶出濃度の関係

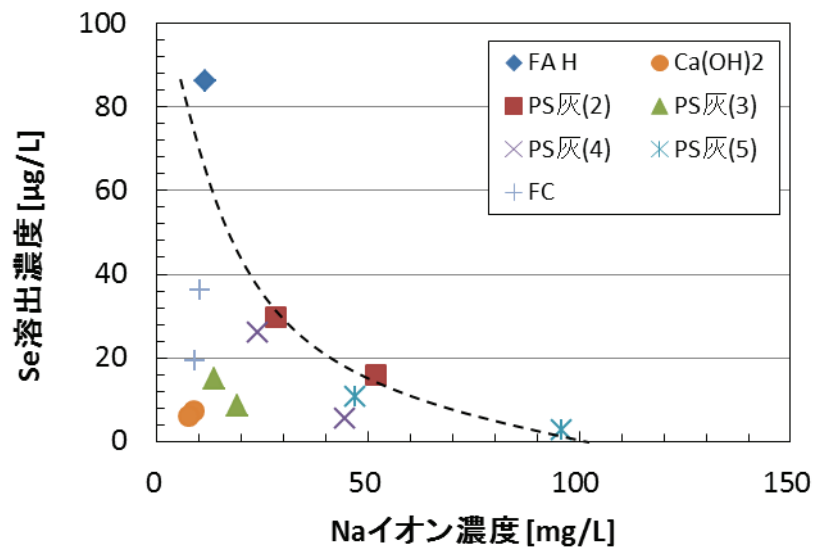


Fig.3-13 各種溶出抑制剤の Na 溶出濃度とセレン溶出濃度の関係

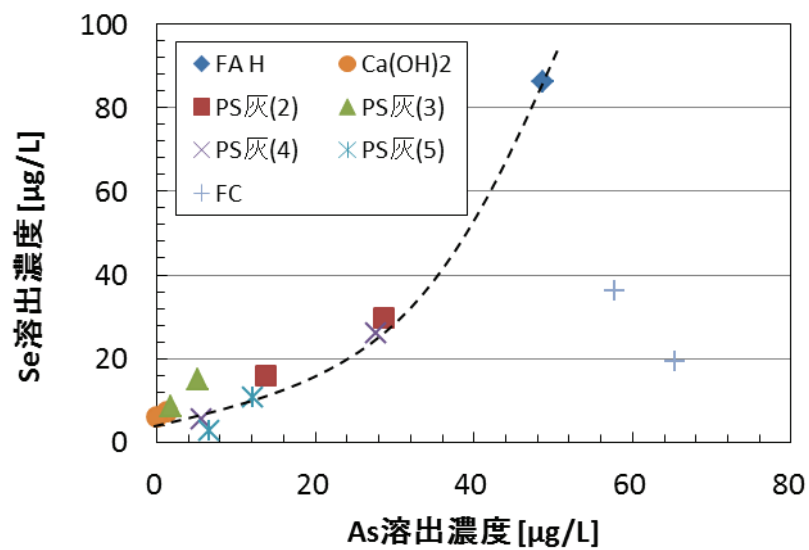


Fig.3-14 各種溶出抑制剤のヒ素溶出濃度とセレン溶出濃度の関係

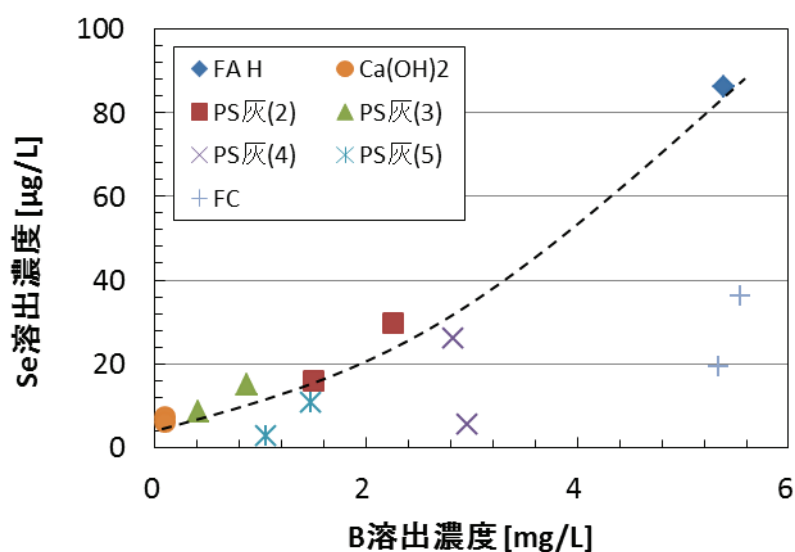


Fig.3-15 各種溶出抑制剤のホウ素溶出濃度とセレン溶出濃度の関係

3.7 溶出抑制剤の総合評価

これまで示してきたように、PS 灰は As, B, Se を同時に溶出抑制する効果があり、実用的な溶出抑制材として非常に有望であることが明らかとなった。FC は、Se 溶出抑制にある程度の効果はあったものの As, B 溶出抑制には働かず、総合的には溶出抑制材として不適であることがわかった。

Fig.3-16 および Fig.3-17 に、Ca=5.0 %時と 10 %時について、PS 灰種類別の As, B, Se の溶出抑制率をレーダーチャート図としてプロットした。これらの図では、面積が一番大きいものが As, B, Se を同時に抑制する効果があると総合評価できる。この図より、PS 灰の中でも溶出抑制剤として最も適切なものは PS 灰(3)であり、次の候補が PS 灰(5)、そして PS 灰(2)、PS 灰(4)の順であった。

なお、As, B, Se の 3 つの元素について土壤環境基準を満たす溶出抑制材は、Ca = 10 % 設定の PS 灰(3)のみであった。

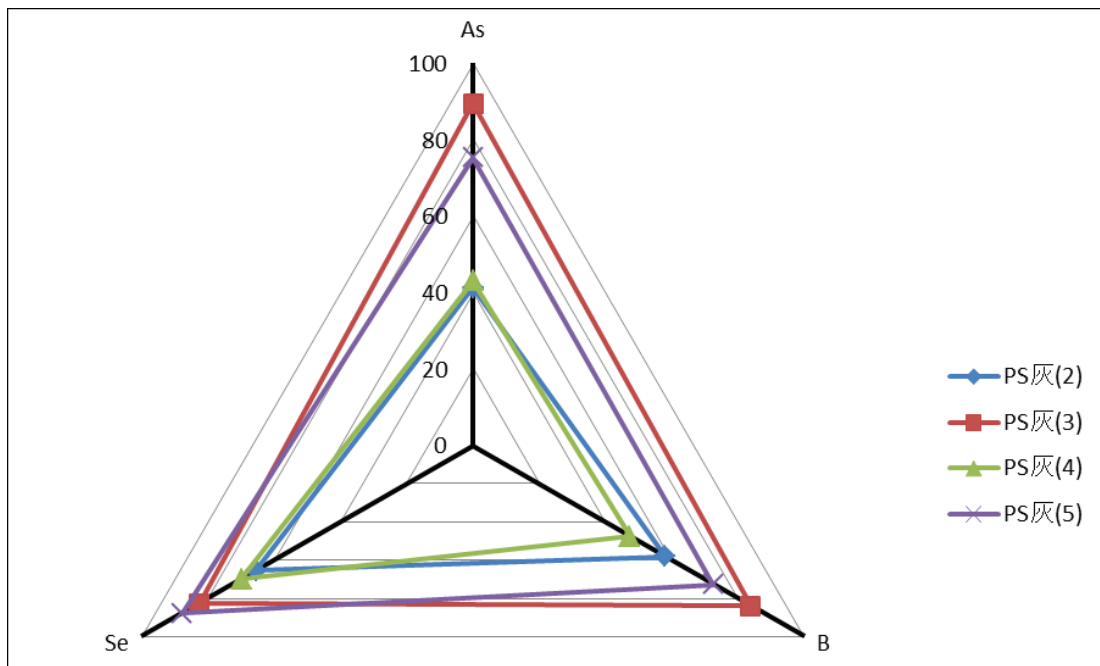


Fig.3-16 PS 灰種類別のヒ素，ホウ素，セレン溶出抑制率（Ca = 5.0 %時）

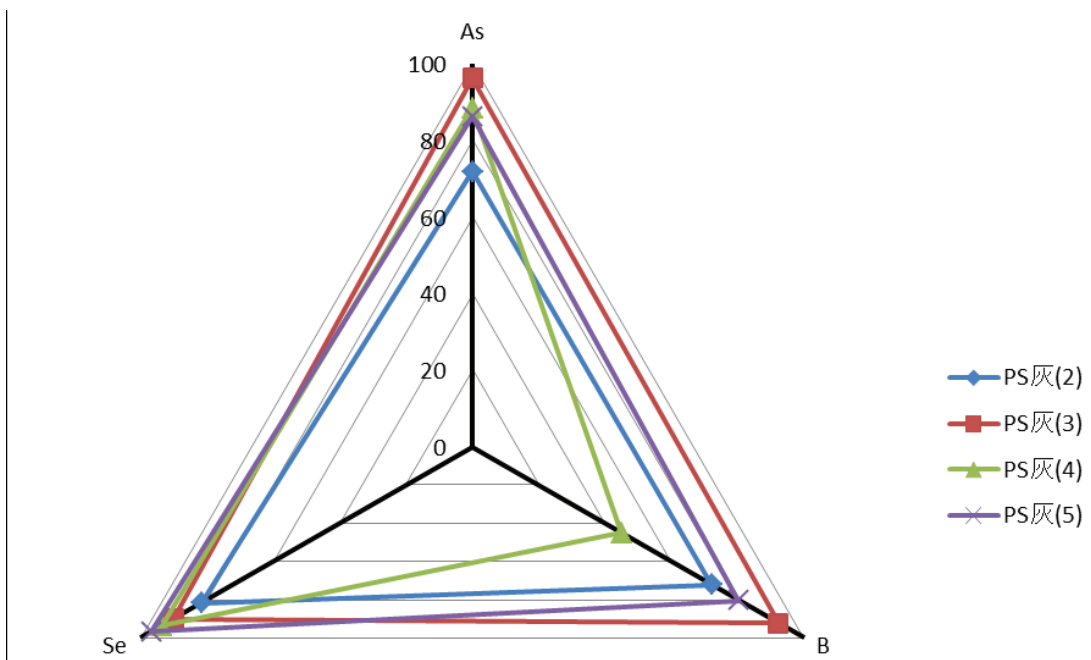


Fig.3-17 PS 灰種類別のヒ素，ホウ素，セレン溶出抑制率（Ca = 10.0 %時）

3.8 ヒ素溶出抑制メカニズム

Fig.3-18 は、各種抑制材混合物の pH と As 溶出濃度の関係である (Fig.3-3 再掲)。PS 灰(4)と(5)以外は pH と As 溶出濃度に線形の関係があり、pH は As 溶出の大小に大きな役割を果たしていることは明らかである。pH は抑制材混合物の化学組成に依存し、様々な成分が溶出した結果と言える。すなわち、pH の影響とは、観点を変えれば抑制材混合物の化学組成の影響とも言い換えられる。

そこで、まず溶出液 Ca 濃度、Na 濃度、Mg 濃度、K 濃度といったアルカリ成分の溶出液中濃度と pH の関連を探った。結果を Fig.3-19 および Fig.3-20 に示す。Ca 濃度は pH と概略相関があるが、その他の成分は pH と直接的な関係はなく、pH の観点では Ca 以外に決定的な支配因子を見つけることはできない。

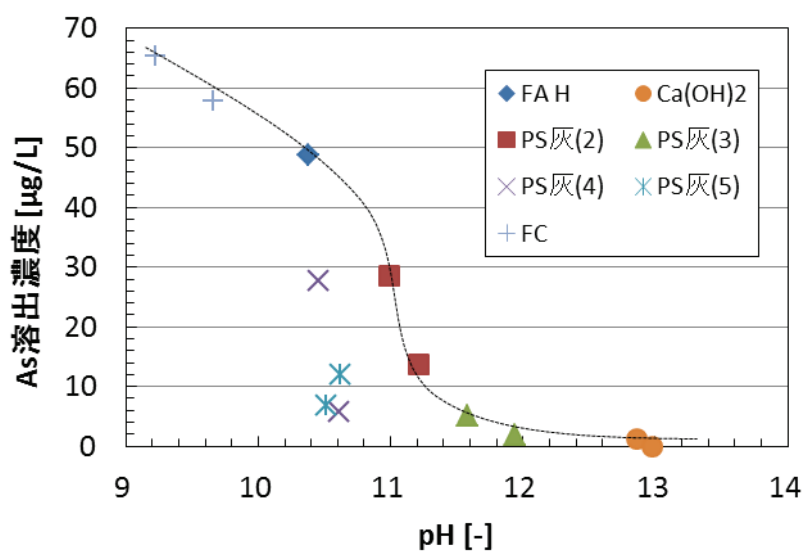


Fig.3-18 溶出液 pH とヒ素溶出濃度の関係 (Fig.3-3 再掲)

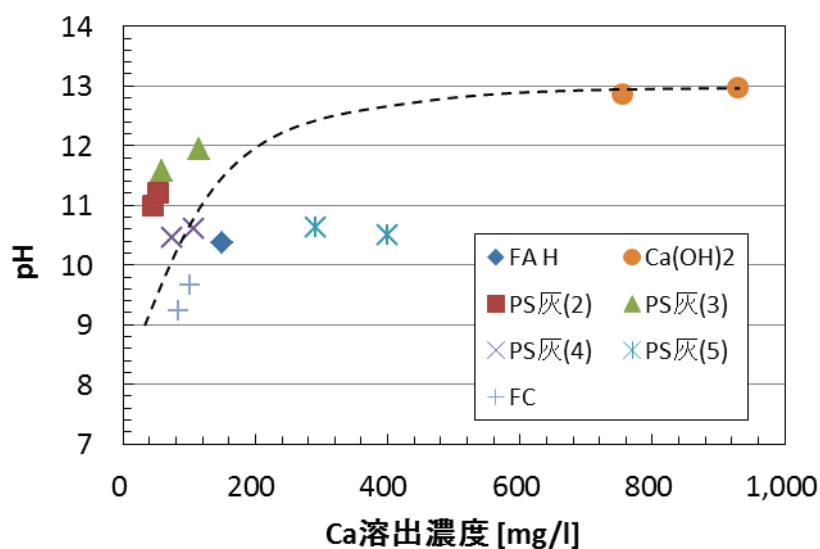


Fig.3-19 Ca 溶出濃度と溶出液 pH の関係

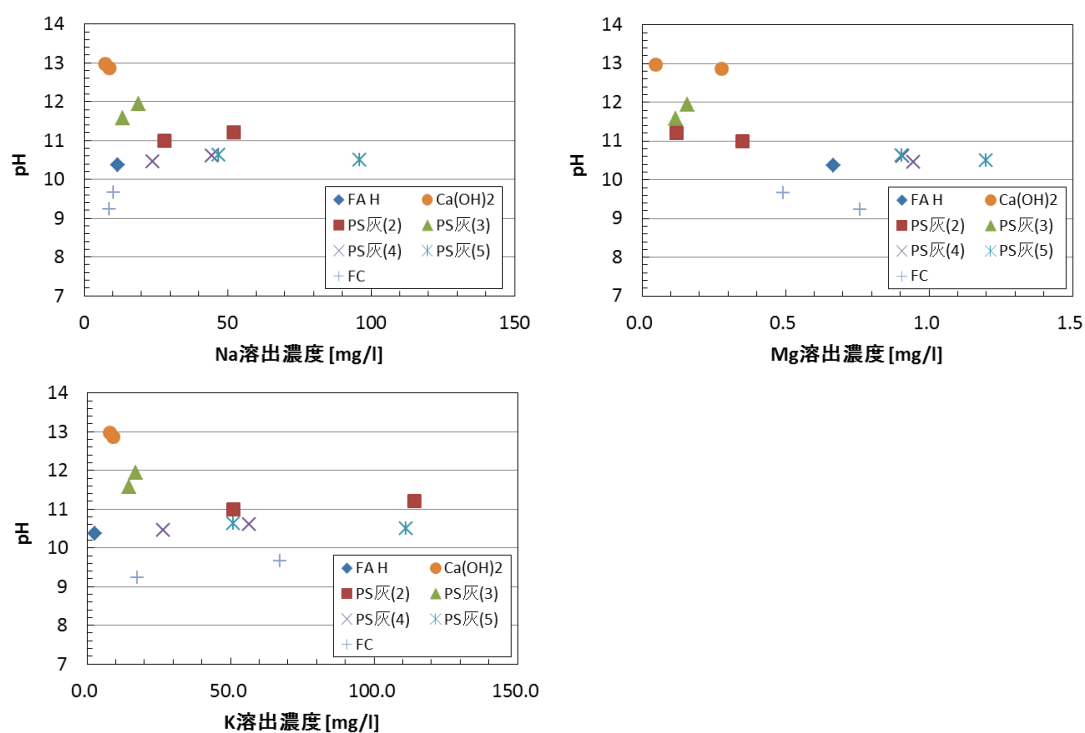


Fig.3-20 陽イオン溶出濃度と溶出液 pH の関係 (左上 : Na, 右上 : Mg, 左下 : K)

次に Fig.3-21 に各元素の溶出液中濃度とヒ素溶出濃度の関係を示す. この観点では, Ca 濃度と Na 濃度が As 溶出濃度と相応の相関を示す. 特に, Fig.3-18 で pH の相関線からはずれていた PS 灰(4)と(5)は, Na イオンによる効果であると理解できる.

以上の事実をまとめると, As 溶出に特に影響ある因子として pH, Ca, Na があげられ,

これらを因子とした評価指標をつくることができる． Fig.3-22 は， $(\text{pH} + \text{Ca}^{0.04} + \text{Na}^{0.29})$ を評価指標とした As 溶出濃度との相関である．相関係数 0.9087 程度ではあるが，この相関式により，溶出抑制材の混合率を計算することができる．

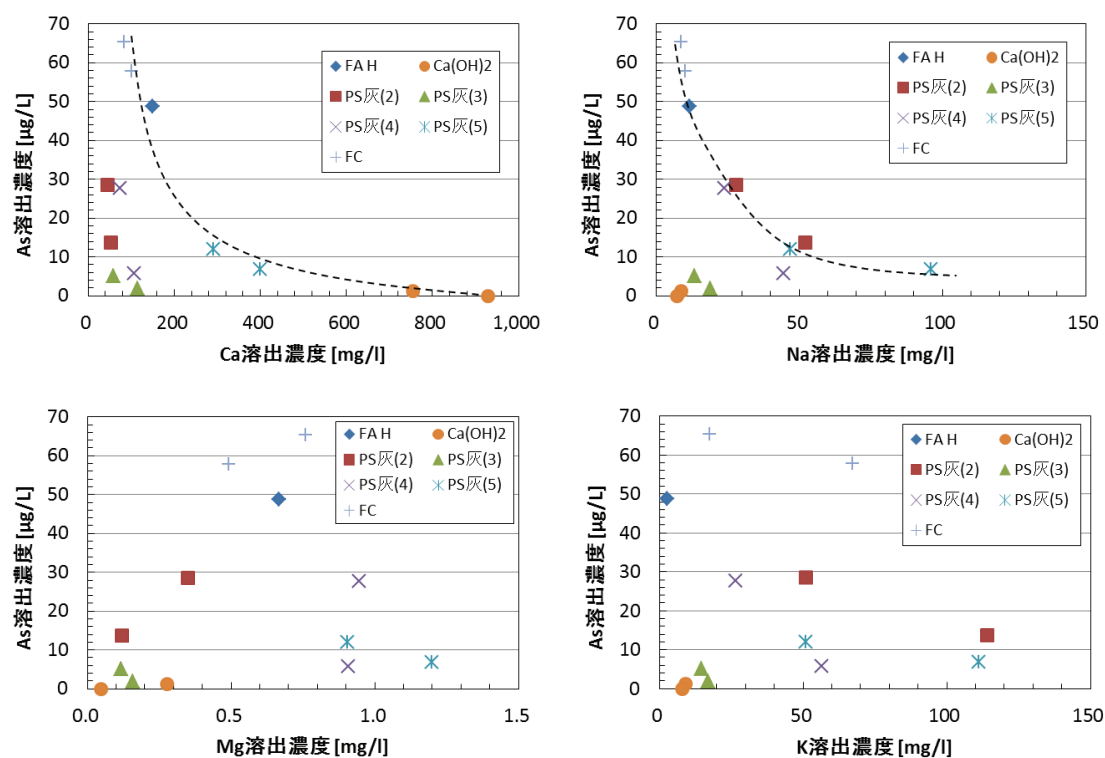


Fig.3-21 陽イオン溶出濃度とヒ素溶出濃度の関係
(左上：Ca，右上：Na，左下：Mg、右下：K)

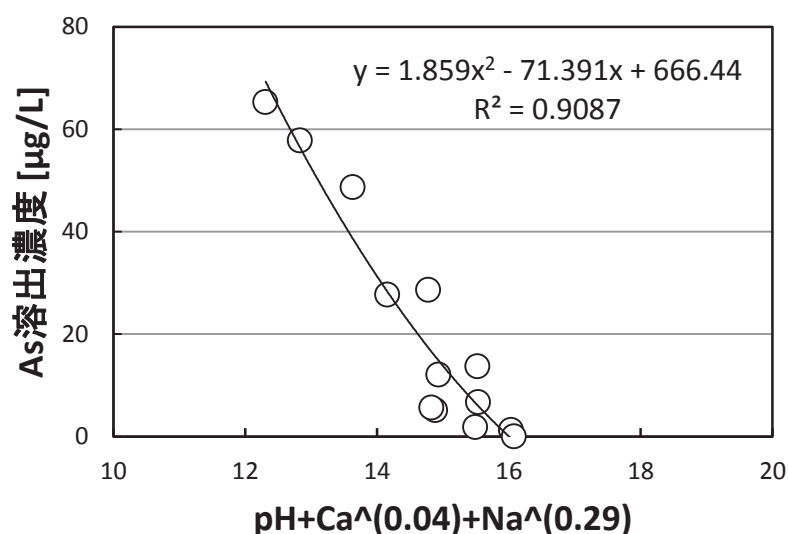


Fig.3-22 溶出抑制剤混合物のヒ素溶出濃度を支配する因子

3.9 ホウ素とセレンの溶出抑制メカニズム

ホウ素およびセレンの溶出抑制メカニズムは、ヒ素溶出抑制メカニズムとほぼ同様に考えることができる。フライアッシュの溶出試験だけでは、ヒ素・ホウ素・セレンの溶出挙動に明確な相関を見つけることはできず、これらの溶出メカニズムは全く異なるものと考えられてきた。しかし、各種溶出抑制材の溶出試験から、これらの溶出メカニズムに共通性があることがわかった。

Fig.3-23 は As 溶出濃度と B 溶出濃度の関係、Fig.3-24 は As 溶出濃度と Se 溶出濃度の関係である（再掲）。両者は非常に良い相関にあり、前述の pH, Ca, Na の観点で同様に説明できる。ただし、フィルターケーキの Se 溶出抑制効果については明確ではなく（Fig.3-24）、もうひとつ以上効果的な元素が存在する可能性があり、今後さらなる研究が必要である。

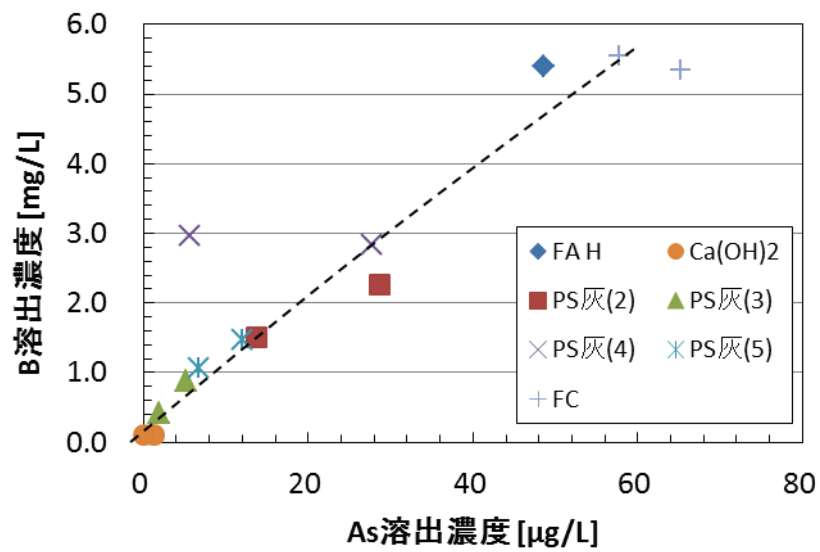


Fig.3-23 ヒ素溶出濃度とホウ素溶出濃度の関係 (Fig.3-9 再掲)

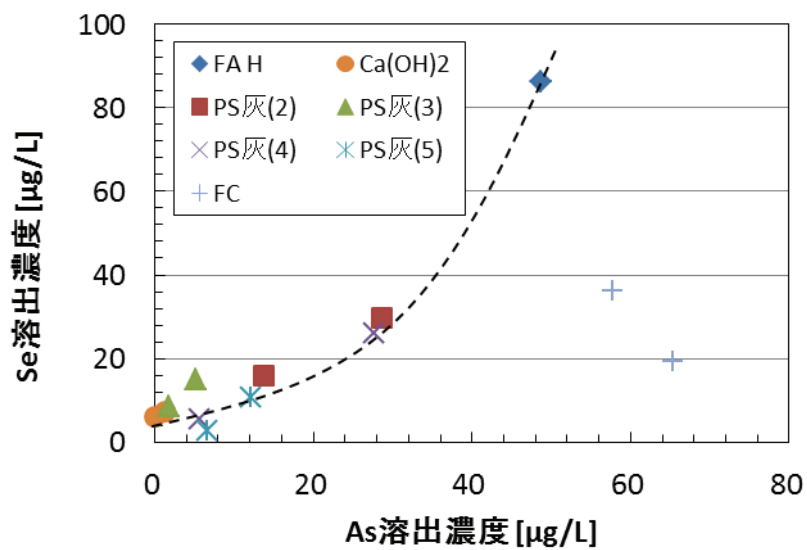


Fig.3-24 ヒ素溶出濃度とセレン溶出濃度の関係 (Fig.3-14 再掲)

3.10 結言

第3章では、安価な溶出抑制剤としてペーパースラッジ灰とフィルターケーキに着目しヒ素，ホウ素，セレンの溶出抑制効果の評価および溶出抑制メカニズムについての検討を行い，以下のようなことが分かった．

1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，PS 灰 4 種，FC について混合物中 Ca 濃度を 5 %および 10 %に調整してヒ素，ホウ素，セレンの同時溶出抑制効果を検証した．

FC 以外の溶出抑制剤は，すべて同時溶出抑制効果を示した．ただし，土壌基準を満足する溶出抑制材は，Ca=10 %調整の PS 灰(3)のみであった．ほかの溶出抑制剤は，Ca 濃度をもっと高くすれば土壌基準を満たすことができると考えられる．

2) ヒ素，ホウ素，セレン溶出に特に影響ある因子として pH, Ca, Na があげられ，これらを因子とした評価指標 ($\text{pH} + \text{Ca}^{0.04} + \text{Na}^{0.29}$) を作成した．この式により，溶出抑制材の適正な混合率を計算することが可能である．

3.11 参考文献

- 1) 石炭灰全国実態調査報告書，石炭エネルギーセンター，2016.
- 2) Yudovich, Ya. E., Ketris, M. P.: Int. J."Arsenic in coal";Coal Geol, 61, 141-196 , 2005.
- 3) Zielinski, R.A.,Foster, A. L., Meeker, G. P., Brownfield, I. K.; "Mode of occurrence of arsenic in feed coal and its derivative fly ash, Black Warrior Basin, Alabama" Fuel, 86, 560-572, 2007.
- 4) 環境省，“土壌環境基準”，環境庁告示第 46 号

第4章 総括

石炭は今後も重要な一次エネルギー資源として需要が見込まれる。しかし、石炭には微量物質を含有しており、石炭利用プロセスにおいて環境中に放出される危険性がある。そのため、我が国では排水基準や有効利用する際の環境基準が設定されている。石炭中の微量物質の中でヒ素は揮発-濃縮性のグループに属しており、微粉炭火力プロセスにおいてそのほとんどがフライアッシュに移行される。またホウ素、セレンについてもその一部がフライアッシュへ分配されることが知られている。フライアッシュはその多くが有効利用され、一部が灰捨て地に埋立てられている。灰捨て地にたまる余水を放流する際には排水基準を満足する必要がある、有効利用に関しても土木分野への利用拡大には土壌環境基準を満足する必要がある。

本研究では灰捨て地余水中のヒ素濃度を予測する手法の開発およびヒ素、ホウ素、セレンの溶出抑制法の開発を行った。得られた成果は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景と研究の位置づけおよび微粉炭火力システムにおける微量物質に関わる既往の研究の概要をとりまとめると共に、本研究の必要性、目的、ならびに本論文の構成について述べた。

第2章では、石炭火力発電所の灰捨て地余水中のヒ素濃度を、石炭性状から予測する方法を検討し、以下の成果を得た。

1) ヒ素分配について

ヒ素分配は、灰基準ヒ素濃度ではほぼ予測される。ただし、マテリアルバランスを考慮して、原炭ヒ素濃度を補正する必要がある。

フライアッシュ中ヒ素濃度は、1, 2号機それぞれについて、次式で予測可能である。

・1号機について

$$\begin{aligned}As_m &= 1.020 \times As_0 + 0.232 \\As_{AV} &= 0.439 \times (As_m / Ash^{0.65} \times 100) + 0.078\end{aligned}\quad (2-7)$$

・2号機について

$$\begin{aligned}As_m &= 1.020 \times As_0 + 0.232 \\As_{AV} &= 0.459 \times (As_m / Ash^{0.65} \times 100) - 0.613\end{aligned}\quad (2-8)$$

As_m は原炭ヒ素濃度補正值[mg/kg-ash, db], As_0 は原炭ヒ素濃度分析値[mg/kg-coal, db], As_{AV} はフライアッシュ中平均ヒ素濃度[mg/kg-ash, db], Ash は原炭灰分[% , db]である。

2) ヒ素溶出について

ヒ素溶出は、灰基準 CaO, フライアッシュ中ヒ素濃度ではほぼ予測できる。2号機については、 Fe_2O_3 の影響を加味すると相関係数は向上した。

ヒ素溶出率は、1, 2号機それぞれについて、次式で予測可能である。

・ 1 号機について

$$L_{AsAV}(\%) = 2.252 \times \exp(-4.627 \times \text{INDEX}) \quad (2-13)$$

・ 2 号機について

$$L_{AsAV}(\%) = 0.476 \times (\text{INDEX})^{-0.169} \quad (2-14)$$

ここで, $\text{INDEX} = (\text{CaO})/(\text{Ash})^a \times (\text{As}_m/\text{Ash} \times 100)^b (\text{Fe}_2\text{O}_3)^c$

である. a, b, c の定数は,

1 号機 : $a = 1.50, b = 0.30, c = 0.0$

2 号機 : $a = 1.50, b = 0.30, c = 1.0$

なお, 溶出濃度 C_{As} は, 1, 2 号機ともに,

$$C_{As} (\text{ppm}) = \text{As}_{AV} \times L_{AsAV}(\%) / 100$$

第 3 章では, 安価な溶出抑制剤としてペーパースラッジ灰とフィルターケーキに着目しヒ素, ホウ素, セレンの溶出抑制効果の評価および溶出抑制メカニズムについての検討を行い, 以下のようなことが分かった.

1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, PS 灰 4 種, FC について混合物中 Ca 濃度を 5 % および 10 % に調整してヒ素, ホウ素, セレンの同時溶出抑制効果を検証した.

FC 以外の溶出抑制剤は, すべて同時溶出抑制効果を示した. ただし, 土壌基準を満足する溶出抑制材は, $\text{Ca} = 10\%$ 調整の PS 灰(3)のみであった. ほかの溶出抑制剤は, Ca 濃度をもっと高くすれば土壌基準を満たすことができると考えられる.

2) ヒ素, ホウ素, セレン溶出に特に影響ある因子として pH, Ca, Na があげられ, これらを因子とした評価指標 ($\text{pH} + \text{Ca}^{0.04} + \text{Na}^{0.29}$) を作成した. この式により, 溶出抑制材の適正な混合率を計算することが可能である.

以上の成果から, 石炭火力発電において使用する石炭の性状からヒ素の溶出濃度を予測できる技術および, フライアッシュ中の微量元素の溶出抑制技術の開発ができた. 我が国では今後, より多種多様な石炭が使用されることが考えられ, 石炭灰の有効利用において本研究で取り扱ったヒ素, ホウ素, セレン以外の微量元素についても同時溶出抑制が求められている. しかし, 本研究で得た結果をもとにさらなる研究を進めることで課題解決につながると考えられる.

本研究に係る論文および発表

原 著

1. Direct quantitative analysis of arsenic in coal fly ash, S. Hartuti, S. Kambara, A. Takeyama, K. Kumabe, H. Moritomi, J. Analytical Methods in Chemistry, Vol. 2012, 6 pages, 2012.

国際会議

1. A Role Of Calcium On Leaching Of Trace Elements From Coal Fly Ash, Farrah Fadhilah Hanum, Akihiro Takeyama, Shinji Kambara, The 3rd Engineering Science And Technology International Conference, ESTIC 2016, Padang (Indonesia), 2016
2. A role of calcium on leaching of trace elements from coal fly ash, Farrah Fadhilah Hanum, Akihiro Takeyama, Shinji Kambara, The 5th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering, 6 pages, Yokohama (Japan), 2016..
3. The Leaching Characteristics of Trace Elements in Coal Fly Ash, A. Takeyama, Shinji KAMBARA, Sri Hartuti, Farrah F. Hanum, Int. Workshop Env. & Eng. 2014, CD-ROM No.215 (4 pages), 2014.
4. Arsenic Leachability and Speciation in Fly Ashes from Coal Fired Power Plants, Int. Workshop Env. & Eng. 2014, CD-ROM No.214 (4 pages), Sri Hartuti, Akihiro TAKEYAMA, Shinji KAMBARA, 2014.

国内学会発表

1. フライアッシュ中微量元素の粒径別含有量分布とその溶出特性. 神原信志, 武山彰宏, 清原孝之, 守富 寛, 石炭科学会議発表論文集, 44, pp.66-67 2007.
2. 微粉炭燃焼フライアッシュからのヒ素溶出挙動. 武山彰宏, 項 杰, 山崎陽子, 神原信志, 守富 寛, 石炭科学会議発表論文集, 45, pp.96-97 2008.
3. 褐炭火力発電プラントの熱効率向上法の検討. 神原信志, 武山彰宏, 隈部和弘, 守富寛. 化学工学会第 44 回秋季大会研究発表講演要旨集, 2012.
4. オゾン吹込による湿式脱硫装置での気相水銀除去特性. 神原信志, 武山彰宏, 塚本茂貴, 隈部和弘, 守富寛. 日本エネルギー学会第 22 回大会発表論文集, pp.282-283, 2013.
5. 気相中水銀のオゾン酸化・固定プロセスの開発. 神原信志, 武山彰宏, 伊藤裕貴. 日本エネルギー学会第 50 回石炭科学会議発表論文集. 2013.
6. フライアッシュからの微量元素溶出特性, 武山彰宏, HARTUTI Sri, HANUM Farrah F, 神原信志, 日本エネルギー学会大会講演要旨集, Vol.23, pp.22-23, 2014.
7. 石炭フライアッシュからの微量金属溶出におけるカルシウムの役割, ファラファデ

ィラハヌム, 神原信志, 武山彰宏, 日本機械学会第 26 回環境工学総合シンポジウム講演論文集, No.312, 2016.

8. 石炭フライアッシュからの微量元素溶出液に対するカルシウム化合物の特性, ファラ ファディラ ハヌム, 武山彰宏, 神原信志, 日本エネルギー学会第 53 回石炭科学会議発表論文集, No.1-22, 2016.
9. フライアッシュからの微量元素溶出抑制法の開発, 武山彰宏, Farrah Fadhilah Hanum, Erda Rahmilaila Desfitri, 神原信志, 日本エネルギー学会第 53 回石炭科学会議発表論文集, 福山, No.1-21, 2016.
10. X線回折(XRD)を用いた石炭フライアッシュおよび溶出抑制剤中のカルシウム化合物測定, エルダ ラフミライラ デスフィットリ, 武山彰宏, 神原信志, 日本エネルギー学会第 53 回石炭科学会議発表論文集, No.1-23, 2016.

特許

1. 改質石炭灰の製造方法, 神原信志, 武山彰宏, 進藤 学, 成田 健, 川守田 猛, 特願 2016-118025 (2016.6.14 出願).

謝辞

岐阜大学大学院 工学研究科 環境エネルギーシステム専攻で研究を行うにあたり、終始丁寧にもたて暖かく研究の細部にわたり、また研究論文をまとめるためにご指導ご鞭撻を賜りました環境システム講座の神原信志教授に心からの深い感謝申し上げます。

また、本論文を審査していただいた岐阜大学大学院 工学研究科 環境エネルギーシステム専攻の板谷義紀教授ならびに小林信介准教授におかれましては学位審査や公聴会を通じ、貴重なご助言をいただきましたこと、ここに謝意を表します。

本研究では石炭灰の特性評価および溶出・溶出抑制において、東北電力株式会社の皆様とは深い議論をさせていただきました。特に、進藤学氏とは溶出抑制剤の開発から特許出願に向けてたびたび深い議論をさせていただき、多くの助言をいただきましたこと、ここに深くお礼申し上げます。

本研究を進めていくにあたり、多くの方々に助けられてきました。特に、本論文の2章に関して神原研究室の遠藤倫子氏（平成23年度修士修了）の協力は不可欠でした。また、3章に関しては神原研究室の博士1年 Farrah Fadhilah Hanum 氏、修士2年加藤大樹氏、修士1年 Erda Rahmilaila Desfitri 氏の協力は不可欠でした。その他、神原研究室の後輩の皆様方には、深謝いたします。

また、神原研究室の博士3年の早川幸男氏には研究を共に行い議論だけでなく、博士課程の同輩として公私にわたり様々なご助言をいただき、博士後期課程での生活がより実りあるものとなりました。改めて、深く感謝の意を表します。

今、この博士論文を書き上げて切に思うことは、皆様のご理解ご協力がなければ、到底なしえなかったことであると痛感しております。再度、感謝の意を表します。ありがとうございました。

最後に、職を辞して博士後期課程に入学することを理解してくれ、いつも暖かく見守り、支えてくれた両親にはいくら感謝しても足りません。この場を借りて、心からの感謝を申し上げます。