149 μm range. Scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray analysis and high resolution X-ray fluorescence spectrometry were applied for the elemental composition and morphology analysis, and the state analysis of sulfur, respectively. The enrichment of Fe, Ca, Ti, Mg and S in smaller size and higher density fractions, was observed. And the decrease of the ratio of cenosphere particles in the smaller size range than 44 μm in 2.4~2.8 g/cm³ was suggested by the comparison of estimated density from its components. Sub-micron sized precipitated crystalline particle on a larger particle was proved to be consisted of sulfur(VI) and

calcium.

(Received December 1, 1984)

Keyword phrases

characterization of coal fly ash by particle size-density separation; supersonic separation method; state analysis of sulfur by high resolution-X-ray fluorescence spectrometry; morphological analysis of coal fly ash by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray analysis.

石炭フライアッシュ中の硫黄状態分析と 浸出液中硫酸イオン量との比較

伴 豊^{①*}, 渡辺征夫^{②**}, 古谷圭一^{③*}, 松下秀鶴^{④**}, 合志陽一^{⑤***}

(1984 年 12 月 1 日受理)

8種の微粉炭を2種の小型試験炉で燃焼し、サイクロン及びバグフィルターにて計28種のフライアッシュを捕集した。これを試料として高分解能蛍光X線分析法により全硫黄及びS²⁻、S⁶⁺の分別定量を行い、化学分析法により全硫黄及び燃焼性硫黄、不燃焼性硫黄の定量を行った。更にイオンクロマトグラフ法により、溶出性硫酸イオンの定量を行った。これら3種の分析法による定量値を比較、検討した結果、全硫黄量については蛍光X線分析法と化学分析法でよく一致し、又S⁶⁺と不燃焼性硫黄もよく一致した。S⁶⁺と溶出性硫酸イオンとは、炉種、捕集装置に依存した関係が得られた。しかしS²⁻と燃焼性硫黄との間には一義的な関係は得られなかった。

1 緒 言

近年エネルギー源としての石炭利用が拡大するに伴って、石炭燃焼によって生ずる有害物質の環境に対する影響を事前評価することが急務となってきた¹⁾。石炭中に数パーセント程度含有される硫黄は、燃焼によりSO_x及び硫酸塩などの固体微粒子として系外に排出されるため、これらの回収除去の技術的努力が続けられている。

石炭燃焼プラントなどで大量に回収される石炭フライアッシュは、セメント材料の外に埋め立て用材料に用いられるが、その際これに応じた事前評価のための分析法が用意されなければならない。石炭フライアッシュ中の

硫黄についても、その存在状態及び含有量、溶出性についての検討を行うことは環境科学的に極めて重要な課題である。

石炭フライアッシュ中硫黄の定量法に関しては、日本工業標準においては三酸化硫黄の定量が規定されているのみであり²⁾、溶出イオンに関しては、イオンクロマトグラフ法を用いたHenrykら³⁾の報告がある。著者らは高分解能蛍光X線分析法を用いて石炭フライアッシュ中硫黄の-2価、+6価の状態量の比を測定し、実用炉より得られた石炭フライアッシュ中硫黄のうち25~10%は-2価の状態が存在することを指摘した⁴⁾。これは、石炭燃焼に際して石炭中に含有される硫黄はすべて酸化されるのではなく、未燃焼の石炭及び中空フライアッシュ粒子中に封入された還元状態の硫黄が存在することを示しており、石炭フライアッシュ中の硫黄の特性化には、三酸化硫黄の定量のみにとどまるべきではないこ

* 東京理科大学理学部：162 東京都新宿区神楽坂1-3

** 国立公衆衛生院：108 東京都港区白金台 4-6

*** 東京大学工学部：113 東京都文京区本郷 7-3-1

とを示している。

本報告は, 上記石炭フライアッシュ中硫黄の分析値の, 方法間の関連性及び分析値とフライアッシュの性状との関係を明確にすることを目的とし, 微粉炭燃焼小型試験炉より得られた石炭フライアッシュを試料として, 高分解能蛍光X線分析法を用いて S^{2-} , S^{6+} の分別定量を行い, 又石炭中硫黄の元素分析法⁵⁾ に準じた化学分析法により全硫黄及び燃焼性硫黄, 不燃焼性硫黄の定量を行った。更に試料をイオンクロマトグラフ溶離液中に超音波浸せし, 溶出した硫酸イオンをイオンクロマトグラフ法を用いて定量した。又炭種, 燃焼炉型式, 捕集装置の差による石炭フライアッシュ中硫黄の状態に及ぼす影響についても考察した。

2 実 験

2.1 試 料

用いた試料の概要については他報⁶⁾⁷⁾ で用いた試料を利用した。性状の異なる8種⁸⁾の原炭⁹⁾を微粉炭とし, 層流式及び乱流式試験炉にて Table 1 に示す条件で燃焼し, それぞれの炉に接続したサイクロンとそれに続くバグフィルターにてフライアッシュを捕集し, 分析に供した⁸⁾⁹⁾。微粉炭は200メッシュで90%通過を一つの目安として微粉砕したものを用いた。これらをそれぞれ燃焼し, 計28種のフライアッシュを得た。なお, 上記試料に加えてNBSフライアッシュ標準試料(1633a)を並行して分析し, 分析方法による偏り誤差を少なくする配慮を行った。試料はすべて分析前にシリカゲルデシケーター中で一昼夜以上放置したものを用いた。

2.2 高分解能蛍光X線分析⁴⁾

高分解能蛍光X線分析法によれば, SK_{α} 線スペクト

ルの化学シフトを利用して S^{2-} と S^{6+} の状態別分析が可能である。フライアッシュ試料はめのう乳鉢を用いて200メッシュ以下の粒度となるまで粉碎し, アルミニウム円板(32mmφ)上に固定して供試料とした。測定条件は Table 2 に示した。

Table 2 Analyzing condition of X-ray fluorescence analysis

Apparatus	Toshiba AFV701 proto type
X-ray tube	Cr, 35 kV, 30 mA
X-ray path	10^{-2} mmHg
Analyzing crystal	Ge(111)×2
Scanning range	$2\theta=110.305^{\circ}-110.989^{\circ}$
Detector	Gas flow proportional counter
Channel number	175
Pulse height analysis	Base line: 1.0 V, Channel width: 9.6 V
Temperature	22.0~25.0 °C

波形分離に当たっては, 数え落とし補正を行い, 電子計算機によりノイズ除去, 平滑化, 規格化, エネルギー軸への換算, バックグラウンド補正後, 無水硫酸ナトリウム(試薬特級)のスペクトルを標準スペクトルとして最小二乗法による分離を行った。バックグラウンドとしてはアルミニウム円板について同様の測定を行いその影響を差し引いた。

全硫黄の定量は, 他元素の影響を避けるため, 標準添加法を利用した。このとき標準試薬として無水硫酸カリウム(試薬特級)を用いた。この方法によりNBS標準試料(1633a)を分析し定量値0.179(wt%)を得, Eschka法による定量値0.18(wt%)とよく一致することを確認した。

2.3 化学分析

化学分析は日本工業標準規格「石炭類及びコークス類の元素分析法」⁵⁾に準拠した。まず全硫黄の定量をEschka法により行い, 次いで試料を $815\pm 10^{\circ}\text{C}$ にて灰化し¹⁰⁾, 残留物中の硫黄分を同様に定量しこれを不燃焼性硫黄量とした。全硫黄量から不燃焼性硫黄量を差し引いた残りを燃焼性硫黄量とした。

2.4 水溶性硫酸イオン分析

イオンクロマトグラフ法を用いる石炭フライアッシュ浸出液中の硫酸イオンの定量はHenrykら³⁾以来行われているが, 本研究では実験の便宜上イオンクロマトグラフ法に用いる溶離液(2.8mM炭酸水素ナトリウム+2.25mM炭酸ナトリウム)に溶出する量を求めた。

試料をめのう乳鉢で粉碎し, シリカゲルデシケーター

Table 1 Experimental conditions for combustion

Combustion type	Semi-one-dimension laminar flow (L. F.)	Turbulent flow (T. F.)
Heating	Electric heating	Natural gas burner
Coal feed rate/(kg/h)	5	5
Residence time in furnace/s	0.5~1.0	2.8
Furnace length/m	2.03	2.18
Furnace i. d./mm	140	300
Temperature/°C		
Maximum	1500	1500
Furnace outlet	1000	1000
Cyclone inlet	400	400
Bagfilter inlet	100	100
Fuel air ratio	1.05~1.22	1.14~1.24
Minimum size of particle/μm		
at cyclone	2	3
at bagfilter	0.5	0.5

中で乾燥後、約 0.2 g を精ひょうした。これを上記溶離液 20.3 cm³ に懸濁させ、15 分間超音波抽出した後、更に 1 夜放置し、その上澄液をミリポアフィルター（孔径 0.22 μm）で濾過し、使い捨ての注射筒を用いて装置注入口から 0.1 ml の試料ピペットに分散し、分離カラム流路に導入した。この測定条件を Table 3 に示した。ピークの同定はあらかじめ調製した標準溶液を 5 検体ごとに導入し保持時間の校正をして行い、ピーク面積法により定量した。

Table 3 Analytical condition of ion chromatography

Apparatus	Dionex Model 10
Precolumn	Dionex ION PAC ^{TM} , 3 mm i. d. × 15 mm
Separator column	Dionex ION PAC ^{TM} , 3 mm i. d. × 500 mm
Suppressor column	Dowex 50W-X12 (50~100 mesh) H-type, 6 mm i. d. × 250 mm
Eluent	2.8 mM NaHCO ₃ + 2.55 mM Na ₂ CO ₃ , 3 ml/min
Injection volume	0.1 ml
Integrator	Chromatopac C-R1A (Shimadzu), (peak area method)

3 結果及び考察

2・2, 2・3, 2・4 による分析結果を Table 4 にとりまとめた。

3・1 全硫黄量

標準添加法による蛍光X線分析法による全硫黄量と化学分析法による全硫黄量との関係を Fig. 1 に示す。両分析法とも全硫黄量は少ないものでも 0.06 wt%, 多いものでは 1.33 wt% であった。サイクロン捕集灰に比べてバグフィルター捕集灰のほうが高値を示し、又、層流炉灰と乱流炉灰とを比較すると、同一の捕集装置ではほぼ等しいかもしくは層流炉灰のほうがやや高値を示した。以上の結果より、硫黄は炉種にかかわらず小粒径灰粒子に濃縮する傾向が明らかとなった。

3・2 状態別硫黄量と燃焼性、不燃焼性硫黄量との関係

状態別硫黄量の測定については、いずれの試料においても S⁶⁺ が主成分であるが、蛍光X線スペクトルのピーク分離に際して標準スペクトルとして無水硫酸ナトリウムのスペクトルを用いたため、S⁶⁺ の値のほうが誤差は小さいと考えられる。又、化学分析法においては、燃焼性硫黄量は全硫黄量より不燃焼性硫黄量を差し引いた残分であるから、この部分に誤差は集中する。このことを考慮して状態別定量値と化学分析値の比較には S⁶⁺ 量

Table 4 Comparison of sulfur analyses by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), chemical analysis, and ion chromatography

Coal	Fly ash ^{a)}	XRF, wt%			Chem. anal., wt%			Ion chro., wt%	
		TS ^{b)}	S ²⁻	S ⁶⁺	TS ^{c)}	CS ^{d)}	NS ^{e)}	SS ^{f)}	pH
A	LC	0.11	0.02	0.09	0.14	0.03	0.11	0.07	9.5
	LB	0.99	0.38	0.61	0.99	0.46	0.53	0.50	9.5
	TC	0.08	0.01	0.07	0.16	0.04	0.12	—	—
	TB	0.28	0.02	0.26	0.41	0.18	0.23	—	—
B	LC	0.29	0.09	0.20	0.36	0.07	0.29	0.11	10.1
	LB	0.62	0.19	0.43	0.64	0.28	0.36	0.32	9.4
	TC	0.10	0.03	0.07	0.20	0.10	0.10	0.10	9.1
	TB	0.71	0.11	0.60	0.65	0.17	0.48	0.47	9.0
C	LC	0.08	0.04	0.04	0.14	0.12	0.02	0.04	9.4
	LB	0.71	0.24	0.47	0.44	0.23	0.21	0.15	9.3
	TC	0.25	0.05	0.20	0.15	0.02	0.13	0.13	9.8
	TB	0.27	0.03	0.24	0.36	0.17	0.19	0.24	9.1
D	LC	0.36	0.19	0.17	0.26	0.13	0.13	0.07	8.0
	LB	0.73	0.15	0.58	0.51	0.18	0.33	0.22	9.0
	TC	0.30	0.03	0.27	0.37	0.06	0.31	—	—
	TB	0.55	0.04	0.51	0.74	0.10	0.64	0.53	8.9
E	LC	0.17	0.14	0.03	0.13	0.03	0.10	0.02	9.6
	LB	0.60	0.21	0.39	0.50	0.36	0.14	0.10	9.2
	TC	0.21	0.07	0.14	0.20	0.07	0.13	0.14	9.3
	TB	0.62	0.05	0.57	0.67	0.04	0.63	0.53	8.6
F	LC	0.06	0.02	0.04	0.21	0.07	0.14	0.04	8.7
	LB	0.54	0.11	0.43	0.45	0.19	0.26	0.21	8.5
	TC	0.06	0.01	0.05	0.09	0.02	0.07	0.05	8.8
	TB	0.75	0.01	0.74	0.92	0.56	0.36	0.33	8.5
G	LF	0.18	0.09	0.09	0.15	0.05	0.10	0.04	8.5
	LB	0.71	0.17	0.54	0.52	0.05	0.47	0.23	8.5
H	LF	0.92	0.31	0.61	0.98	0.11	0.87	0.62	9.8
	LB	1.33	0.54	0.79	1.38	0.28	1.10	0.73	8.6

a) L: Laminar flow furnace, T: Turbulent flow furnace, C: Cyclone, B: Bagfilter; b) Total sulfur by additive calibration method; c) Total sulfur by Eschka method; d) Combustible sulfur; e) Noncombustible sulfur; f) Sulfate sulfur

と不燃焼性硫黄量で行うこととし、その関係を Fig. 2 に示した。Fig. 2 において見られるように、両者の間には相関が認められるがその相関係数は 0.822 であり、比較的低値を示している。これを試料の種類別に見ると、層流炉灰、乱流炉灰における相関係数はそれぞれ 0.827, 0.836 でそれほど大きな変化はないが、バグフィルター灰では相関係数は 0.717、直線回帰式は $y=1.145x-0.162$ 、サイクロン灰では相関係数が 0.956、直線回帰式は $y=1.328x-0.009$ となる。このことは、粒度の比較的大きいサイクロン灰においては両者の相関は極めて良く、しかも不燃焼性硫黄の中には一定比の S²⁻ が残留して存在する可能性があることを示している。他方、粒度の小さいバグフィルター灰では、高濃度の 3 試料を除くと、いずれも S⁶⁺ 量が不燃焼性硫黄量よりも高値を示し、灰化温度である 815±10 °C において S⁶⁺ の一部が揮散していることを示している。

Fig. 1 Correlation between total sulfur contents by X-ray fluorescence spectrometry and by chemical method
●: LC, ○: LB, ■: TC, □: TB

Fig. 2 Correlation between S^{6+} and non-combustible sulfur
●: LC, ○: LB, ■: TC, □: TB

3.3 S^{6+} 量と溶出性硫酸イオン量

Fig. 3 には, S^{6+} 量と溶出性硫酸イオン量との関係を示す。Fig. 3 から明らかなように, サイクロン灰とバグフィルター灰の間には極めて大きな分布の差が存在する。すなわちサイクロン灰の相関係数は 0.950 と極めて高値を示し, かつ直線回帰式は $y=1.048x-0.021$ と切片が原点に近く互いに正比例の関係が成立し, 存在する S^{6+} のほぼすべてが溶出していることが予想され

Fig. 3 Correlation between S^{6+} and leachable sulfur content
●: LC, ○: LB, ■: TC, □: TB

る。これに反して, バグフィルター灰は S^{6+} の抽出率は低く, より溶解度の小さな形態で存在しているものと推察される。

終わりに, 本研究の遂行に当たり多大の御助言と御指導をいただいた山形大学工学部鎌田 仁教授, 並びに蛍光X線分析の測定に協力された東京大学工学部河合 潤氏, 阪本一央氏に深謝の意を表する。

文 献

- 1) 小沼利光, 古谷圭一: *ぶんせき*, **1984**, 100.
- 2) JIS M 8815, 石炭灰及びコークス灰の分析方法 (1979).
- 3) M. Henryk, D. F. S. Natusch: *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **8**, 227 (1980).
- 4) K. Furuya, Y. Kato, T. Kikuchi, Y. Gohshi: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1983 II**, 263.
- 5) JIS M 8813, 石炭類及びコークス類の元素分析方法 (1979).
- 6) 伴 豊, 菅原拓男, 古谷圭一, 合志陽一: *分化*, **34**, 238 (1985).
- 7) 渡辺征夫, 田辺 潔, 古谷圭一, 松下秀鶴: *分化*, **34**, T45 (1985).
- 8) 岡崎 健, 西川 隆, 大竹一友: *化学工学論文集*, **10**, 751 (1984).
- 9) 定方正毅, 黒沢靖志, 新井忠男, 斉藤淳一, 吉野淳, 佐賀井武: *化学工学論文集*, **10**, 150 (1984).
- 10) JIS M 8812, 石炭類及びコークス類の工業分析方法 (1979).

☆

State analysis of sulfur in coal fly ash and its comparison with quantity of sulfate ion in leaching solution. Yutaka BAN*, Ikuo WATANABE**, Keiichi FURUYA*, Hidetsuru MATSUSHITA**, and Yoh-ichi GOHSHI*** (*Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku Tokyo, 162; **The Institute of Public Health, 4-6, Shirokanedai, Minato-ku, Tokyo, 108; ***Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo,

113)

Three analytical methods on sulfur in coal fly ash have been compared: (1) state analysis of sulfur using high resolution x-ray fluorescence spectrometry(XRF) by which total sulfur, S^{2-} and S^{6+} were determined, (2) chemical analysis using Eschka method and incineration at $815 \pm 10^\circ\text{C}$, by which total sulfur, combustible and noncombustible sulfur were determined, and (3) ion chromatography which determined sulfate ion in leaching solution. Eight types of pulverized coal were burnt in a laminar flow and a turbulent flow test furnace, and their fly ash were collected at a cyclone and a following bagfilter. In case of total sulfur analyses, the XRF results were in good agreement with those by chemical method. The quantity of S^{6+} and noncombustible sulfur showed a fairly good correlation. The relationship between the quantities of S^{6+} and sulfate ion in leaching solution depends on the difference

of furnace types and collecting devices. No correlation between S^{2-} and combustible sulfur were observed. The difference of the quantity of S^{6+} and noncombustible sulfur suggested the possibility of sulfur loss during the incineration process. The quantity of leachable sulfate in bagfilter fly ash was less than that of S^{6+} , and therefore nonleachable S^{6+} was suggested to be in bagfilter fly ash.

(Received December 1, 1984)

Keyword phrases

comparative sulfur analyses in coal fly ash; S^{2-} and S^{6+} analysis by high resolution X-ray fluorescence spectrometry; combustible and noncombustible sulfur analysis by chemical method; sulfate ion analysis in leaching solution by ion chromatography.

塩酸を用いた石炭灰からの数種の元素の溶出

一 国 雅巳®, 鶴 見 実*

(1984 年 11 月 29 日受理)

石炭灰中の元素の化学的キャラクタリゼーションを簡単な溶出実験によって行った。種々の濃度の希塩酸 100 ml に懸濁した石炭灰 200 mg を 30 分間超音波処理した。濾過した溶液についてナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉄を原子吸光法によって定量した。ナトリウム、カリウム、マグネシウム、ストロンチウム、鉄の溶出量はカルシウム、アルミニウムの溶出量の関数 $a[\text{Ca}] + b[\text{Al}]$ として表現できる。ここで a, b は元素によって決まる定数である。上記 5 元素の溶出量を、最小二乗法によって求めた a, b を用いて計算した結果は実測値と誤差 $\pm 15\%$ 以内で一致した。このことは石炭灰が水溶性相とアルミノケイ酸塩相とから成ることを示唆している。係数 a, b は各元素について水溶性相とアルミノケイ酸塩相の間の分配を記述する。ここで提案した方法は石炭灰中の微量元素のキャラクタリゼーションに有効であることが証明された。

1 はじめに

エネルギー資源としての石炭の重要性が再認識されつつあるが、石炭の燃料としての利用量が増大すれば、必然的に石炭灰の生成量も増えることになる。現在のところ、フライアッシュの一部はセメント原料として用いられているが、その割合はわずかであり、大部分は埋め立てという形で環境中に放出されている。石炭消費が増えれば、石炭灰が環境に与える影響は無視できなくなる。

石炭灰が環境に与える影響を実験的に評価する手段として、これまで酸、キレート剤などの溶液による溶出が行われてきた。Hansen ら¹⁾は水、塩酸、ホウ酸、フッ化水素酸を用いて溶出を行い、各元素が酸可溶相、アルミノケイ酸塩マトリックスのどちらに含まれているかを判定した。Harris ら²⁾はキレート剤溶液を用いて溶出を行い、重金属の行動について検討した。

ここで用いられた実験条件は、天然環境とは比較にならないほど苛酷なものであって、その結果から直ちに環境中に放出された石炭灰中の各元素の行動を推定することは困難である。この研究は、種々の溶液を用いて行っ

* 東京工業大学大学院総合理工学研究科 : 227 神奈川県横浜市緑区長津田町