Original Paper

Leaching Behavior of the Boron and Fluorine in Fly Ashes
Formed in Pulverized Coal Combustion

Naoto TSUBOUCHI, Kaoru SHIBUYA, Yuudai MUTO, and Yasuo OHTSUKA

(Received March 23, 2010)

微粉炭燃焼時に生成したフライアッシュ中のホウ素とフッ素の溶出挙動

坪内直人, 渋谷 薫, 武藤雄大, 大塚康夫

Leaching behavior of the boron (B) and fluorine (F) present in fly ashes formed in pulverized coal combustion has been studied with a batch-type quartz vessel under the conditions of 25°C and a solution to solid ratio of 100 ml/g according to the Dutch Standard NEN 7341 method (availability test). When each ash sample is stirred in ultra pure water without any acids, the pH of the resulting aqueous mixture is as high as 11-12 in every case, whereas the leaching of B-containing ions or F⁻ ions depends strongly on the type of the ash, and the corresponding leaching extent after 60 min-stirring is in the range of 20 % to 65 % and 15 % to 45 %, respectively. In the experiments at a constant pH of 1.5-9.0 of a fly ash with relatively-high B (1000 μ g/g-dry) and F (130 μ g/g-dry) contents, more than 70 % of B in the ash is leached rapidly within 10 min, and the rate is larger at a lower pH condition. The leaching of F⁻ ions also occurs within 10 min, and the extent depends significantly on pH and increases in the order of pH 9.0 (32 %) $\approx$ pH 5.6 (35 %) < pH 1.5 (72 %) < pH 3.0 (80 %). The concentration of the B or F present in each ash sample after acid leaching at pH 1.5 - 2.0 is less than the corresponding regulation limit for water pollution. Several factors determining the leachability of these elements are investigated.

Key Words

Fly ashes, Boron, Fluorine, Leaching behavior

1. 緒 言

石炭中には通常, 5 ~ 400 μ g/g-coal のホウ素と 20 ~ 500 μ g/g-coal のフッ素が存在し¹⁾, これらの一部は燃焼後のアッシュ中に残存する^{2) ~ 6)}。環境省は 2001 年に両元素の土壤環境基準 (B, 1.0 mg/l; F, 0.8 mg/l) と排水基準 (陸域は B, 10 mg/l; F, 8 mg/l; 海域は B, 230 mg/l; F, 15 mg/l) を定めたが, 我が国の微粉炭火力発電所から排出されるフライアッシュ中のホウ素とフッ素の量は, 多くの場合, それぞれ 30 ~ 300 μ g/g-fly ash と 1 ~ 150 μ g/g-fly ash と報告されており⁵⁾, 再利用や埋立処分の際の溶出が懸念されている。現在, その防止策としては不溶化処理と酸洗浄による除去が提案されており^{7) ~ 10)}, 後者は簡便で効果的な手法であるが, 最適条件は十分に確立されていない。

従って, ホウ素とフッ素の溶出挙動を詳細に調べ, これら

の溶出を制御する要因を解明することは, フライアッシュの事前クリーニング法の開発に発展し, その結果, 再利用率の向上や埋立処分場における浸出水処理設備の負担軽減などに貢献できると期待される。しかし, ホウ素の溶出に関するデータは見受けられるが^{8) 10) ~ 14)}, その多くは定常時の溶出率に及ぼす pH, 特に初期の pH の影響を調べたものであり, 溶出速度の時間依存性はほとんど理解されていない。また, フッ素に焦点を当てた研究は非常に少ないのが現状である^{7) 15)}。このような観点から本研究では, pH を制御した条件下でのフライアッシュからのホウ素とフッ素の溶出率の時間変化を詳細に追跡するとともに, これらの元素の溶出を支配する因子を明らかにすることを主な目的とした。

2. 実験

2.1 フライアッシュ試料

試料には、6種類の歴青炭(C, 79～83 mass%-daf; ash, 7.1～15 mass%-dry)を微粉炭燃焼した時に電気集じん機で回収したフライアッシュを用いた。Table 1に、化学分析で定量したアッシュの組成を示す。予想されたように、主な金属種はSiとAlであり、ホウ素とフッ素の含有量は、それぞれ、60～1500 $\mu\text{g/g-dry}$ と20～130 $\mu\text{g/g-dry}$ の範囲にあった。また、アッシュ中には0.4～4.1 mass%-dryの炭素が存在した。なお、本研究では主に、テーブルサンブラ(SU3000:セイシ企業)を用いて約1.0 gに縮分したSA016を使用した。

2.2 モデルフッ素化合物含有活性炭の調製

活性炭の調製では、フェノール樹脂(群栄化学工業)を高純度He(>99.99995%)気流中950℃で1 h加熱して得た純炭素を、20%O₂/He中500℃で100 min賦活した。モデルフッ素化合物の添加では、ロータリーエバポレータ(RE540:ヤマト科学)を用いて、オクタフルオロナフタレン(C₁₀F₈)(純度96%:キシダ化学)のベンゼン溶液を上記した活性炭上に室温で含浸させた。また、CaF₂粉末(純度>99.9%:高純度化学研究所)と活性炭をベンゼン中で物理的に混合した試料も作製した。担持量は、いずれの場合もF分として0.50 mass%である。

2.3 溶出実験

実験には、石英製回分式装置を用いた。25±0.5℃の恒温槽内で超純水(比抵抗値18.0 MΩ・cm以上)とフライアッシュの混合物を攪拌しながら、自動滴定装置(AUT501:東亜ディーケーケー)で0.2～2 mol/lのHClあるいはHNO₃を滴下し、pHを1.5～9.0とした。本pH制御法の実験誤差は、多くの場合、pH値で±0.1以内に収まり、これは攪拌時間で変化

しなかった。純水とアッシュの液固比は、オランダのアベイラビリティ(最大溶出可能量)試験(NEN 7341)¹⁶⁾に準拠して100 ml/gとした。溶出液の回収では、ホウ素とフッ素の溶出速度の時間依存性を詳細に調べるため、電動マイクロピペットを用いて、実験開始から5 minまでのサンプリングを1 min間隔で行った。溶出液中に含まれるホウ素とフッ素の濃度は、それぞれ、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析計(Optima3300:パーキンエルマー)とイオンクロマトグラフィー(DX120:ダイオネクス)で定量した。これらの分析の再現性は、いずれの場合も±4%であった。得られた結果に基づき、ホウ素とフッ素の溶出率は、それぞれ、供給した試料中のホウ素量基準(式(1))あるいはフッ素量基準(式(2))で算出し、以後、B溶出率、F溶出率と略記する。

ホウ素溶出率 (%)

$$= \frac{\text{ホウ素を含む全てのイオンの濃度}(\mu\text{g/ml}) \times \text{回収した溶出液の量}(\text{ml})}{\text{供給したフライアッシュ中の全ホウ素量}(\mu\text{g})} \times 100 \quad (1)$$

フッ素溶出率 (%)

$$= \frac{\text{フッ化物イオンの濃度}(\mu\text{g/ml}) \times \text{回収した溶出液の量}(\text{ml})}{\text{供給したフライアッシュ中の全フッ素量}(\mu\text{g})} \times 100 \quad (2)$$

また、F⁻イオンとFe³⁺やAl³⁺との反応による錯イオン形成の可能性を検討するため、pH 1.5での実験中に市販のFe³⁺標準液(濃度100 mg/l, 成分Fe(NO₃)₃ in 0.1 mol/l HNO₃:和光純薬工業)もしくはAl³⁺標準液(濃度100 mg/l, 成分Al(NO₃)₃ in 0.5 mol/l HNO₃:和光純薬工業)を添加し、60 min後のF溶出率の変化を調べた。

2.4 X線光電子分光分析

溶出実験前後におけるフライアッシュ表面のフッ素の存在状態は、X線光電子分光(XPS)装置(ESCA3400:島津製作所)で分析した。試料には主に、pH 2.0とpH 9.0において実験開始から10 secもしくは3600 sec後に回収したSA016を40℃で減圧乾燥したものを用いた。測定では、粉末試料をIn板上に保持し、Mg-K α (10 kV×10 mA)を線源として、4×10⁻⁷～7×10⁻⁷ Paの真真空度で約250回積算した。さらに、10 sec間Arスパッタリングを施した試料の分析も行った。Arイオンの加速電圧は1.0 kVである。観測されたF 1s XPSスペクトルのバックグラウンドはShirley法により除去し、結合エネルギーはIn₂O₃のIn 3d_{5/2}(444.9 eV)^{17) 18)}で補正した⁶⁾。

3. 結果と考察

3.1 フライアッシュの形状ならびに純水中でのホウ素とフッ素の溶出挙動

Fig. 1に、SA016, SA021, SA024の代表的な走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。これらの試料の大部分は10 μm 以下の球状の微粒子から成り、残りは角張った形状や溶融した粒子に他の粒子が付着・凝集した状態で存在した。このような傾向は、使用した全てのアッシュで観測された。

Fig. 2は、Fig. 1中の各試料と純水の混合物を攪拌したときのpHの時間変化を表す。その値は実験開始直後に急激に上昇

Table 1 Elemental compositions of fly ash samples used

Ash sample	SA016	SA019	SA020	SA021	SA023	SA024
Content, $\mu\text{g/g-dry}$						
B ^{*1}	1000	150	230	60	1000	1500
F ^{*2}	130	60	110	120	60	20
Content, mass%-dry						
C ^{*3}	1.2	1.7	1.7	4.1	0.81	0.41
Na ^{*1}	1.6	0.15	0.18	0.10	3.9	1.7
Mg ^{*1}	0.64	0.86	0.82	0.49	0.61	0.49
Al ^{*1}	10.2	14.2	12.5	14.0	8.8	14.1
Si ^{*1}	31.3	22.1	24.7	23.9	30.9	27.0
S ^{*3}	0.17	0.13	0.18	0.12	0.17	0.16
Ca ^{*1}	3.3	5.1	3.9	5.4	3.7	2.3
Fe ^{*1}	2.4	2.6	2.9	1.8	2.4	2.5

*1 Determined by the ICP method after acid leaching

*2 Determined according to the oxygen bomb method (ASTM D 2361)

*3 Determined with conventional, combustion-type elemental analyzers

Fig. 1 SEM pictures of SA016 (a), SA021 (b) and SA024 (c)

Fig. 2 Time dependence of pH during stirring a mixture of each fly ash shown in Fig. 1 and ultra pure water at 25°C

し、定常時には11～12となり、これは使用した全試料で共通していた。多種類のフライアッシュを用いた研究によると¹³⁾,

定常時におけるpHはアッシュの種類に著しく依存して4～12の幅広い値を与えると報告されているが、本研究で測定した6種の試料は強い塩基性を示した。この理由を調べるため、溶出液中に含まれる金属イオンをICP法で分析したところ、Caが主成分であり、その量は約5.5～13 mg/g-fly ashに相当し、他のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンはCaの1/10以下に過ぎなかった。加えて、各試料のX線回折(XRD)測定ではCaOに帰属されるピークが観測され⁶⁾、さらに、Table 1よりアッシュ中のCa/S原子比を計算したところ、12～36となり1を大きく上回った。以上の結果を総合すると、使用したアッシュ試料が強いアルカリ性を示したのは、CaOからのCa²⁺イオンの溶出に主に起因すると推測される。

Fig. 3に、Fig. 2と同一の実験条件下におけるホウ素を含むイオンの溶出挙動を示す。試料に依らず、溶出率は10 minまでの初期に増加したのち頭打ちとなり、60 min後には20～65%となった。この値は、定常時のpHが10～12を示す8種類のフライアッシュでの結果(15～80%)¹³⁾の範囲内にあった。

Fig. 4は、Fイオンの結果を表す。その溶出挙動はホウ素の

Fig. 3 Leaching behavior of boron-containing ions in pure water at 25°C

Fig. 4 Leaching behavior of fluoride ions in pure water at 25°C

場合 (Fig. 3) と類似の傾向を示したが、溶出率には違いが見られ、その値は多くの試料ではホウ素に比べ低く15~45%であった。つまり、室温の純水中では、フッ素はホウ素より溶出し難い傾向にあった。

Fig. 3 と Fig. 4 から明かなように、B と F の溶出率はアッシュの種類に依存した。そこで、Table 1 に示した対応する元素の含有量との関係を調べたが、いずれの場合も明確な相関関係は認められなかった。これは後で議論するように、両元素の溶出はアッシュ中での存在状態と密接に関連するためと考えられる。

3.2 pH制御時のホウ素とフッ素の溶出挙動

Fig. 5 に、種々の pH 条件下における SA016 からの B 溶出率の時間変化を示す。pH 1.5~9.0 では、ホウ素の多くは酸の種類に関わらず10 min までの初期に溶出し、それ以降はほぼ一定となった。速度論的検討によると、定常状態に達するまでの平均溶出速度は pH 1.5 と pH 9.0 では、それぞれ、 $85 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{g-fly ash}$ と $12 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{g-fly ash}$ であり、両者には約7倍の違いが見られた。また、定常時の溶出率は pH 9.0 (72%) < pH 5.6 (80%) < pH 1.5 (92%) の順で増大した。フライアッシュからの B 溶出率は、pH が 2.0 ~ 12.0 では低 pH 領域で高く¹³⁾、pH 0.5 付近では約95%に上ると報告されている¹⁰⁾。Fig. 5 に示すように、ホウ素の溶出に対する酸の種類の影響は小さく、これはフッ素の場合も同様であったので、以下では HCl 滴下時の結果のみを示す。

Fig. 6 は、F イオンの結果を表す。pH 1.5 (Fig. 6a) では、溶出率は実験開始から2 min 以内に極大を与え、その後は緩やかに低下した。類似の傾向は、pH 2.0, pH 5.6 (Fig. 6c), pH 9.0 でも観測され、極大に達するまでの平均溶出速度は $1.1 \sim 2.8 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{g-fly ash}$ と求められた。これに対して、pH 3.0 (Fig. 6b) と pH 4.0 では、Fig. 5 に示した pH 5.6 や pH 9.0 のときのホウ素と同様の挙動を示した。その結果、溶出率は初期には pH 1.5 で最も大きかったが、60 min 後にはほぼ同じ値

(70~80%) となった。これまで、定常時の F イオンの溶出量は測定されてきたが³⁷⁾¹⁵⁾、溶出率の時間変化を詳細に調べた研究は見当たらない。

Fig. 7 に、定常時の B と F の溶出率に及ぼす pH の影響を示す。ここでは、pH 制御下における全実験時の 60 min での結果をプロットした。Fig. 7 より、2 回の実験の再現性が良好であることがわかる。B 溶出率は、pH が大きくなるとほぼ直線的に減少したが、いずれの場合も70%を上回った。一方、F 溶出率は pH 1.5~4.0 では70%以上となったが、pH 4.0~5.6 では急激に減少し、pH 5.6 を超えるとほぼ一定 (約30%) となった。フライアッシュからの F イオンの溶出量は、pH 4.0 以下

Fig. 6 Time changes in the extent of fluoride ions leached from SA016 under different pH conditions: (a) pH 1.5; (b) pH 3.0; (c) pH 5.6

Fig. 5 Time changes in the extent of boron-containing ions leached from SA016 under different pH conditions

Fig. 7 Influence of pH on the extent of leaching of boron-containing ions or fluoride ions at a steady state observed for SA016

の酸性条件下で多いことが報告されている⁷⁾。溶出後の SA016 中に含まれるホウ素とフッ素の量を、Fig. 7に示した溶出率から計算したところ、pH 1.5～2.0では前者が80～90 $\mu\text{g/g}$ -washed ash、後者が30～40 $\mu\text{g/g}$ -washed ashと求められ、これらが日本や欧米などで広く採用されているリーチング試験条件下（液固比 10 ml/g）において全て溶出して排水基準を満足できることが明らかとなった。また、ホウ素の含有量は元々の 1000 $\mu\text{g/g}$ から環水土第 20 号法が定める特定有害物質の含有量の上限値の目安 (100 $\mu\text{g/g}$) 以下まで低下した。つまり、これらの元素を効率よく同時に除去するためには、pH が 1.5～2.0 の強酸処理が重要であった。

3.3 フッ素の存在状態の変化

Fig. 8 に、溶出実験前後における SA016 の F 1s XPS スペクトルの変化を示す。入手した試料では、687.5 eV にピークを有する幅広い (685～690 eV) スペクトルが観測された。F 1s ピークは、 CaF_2 や Na_2SiF_6 では 684～687 eV、ポリテトラフルオロエチレン $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$ やフッ素化黒鉛構造では 687～690 eV に出現し^{17) 18)}、また、本研究で測定した CaF_2 と $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$ は、各々、684.8 eV と 689.9 eV にピークを与えた (Fig. 8) ので、このアッシュ中には無機と有機のフッ素化合物が共存した。Fig. 8b と Fig. 8c から明白のように、XPS 強度は pH 2.0 での実験後には溶出時間 (10～3600 sec) に依らず著しく低下するのに対し、pH 9.0 では明確な変化は認められなかった。加えて、同時に測定した C 1s スペクトルは、本実験の条件下では大きく変化しなかった。類似の傾向は、試料の表面を 10 sec 間 Ar スパッタリングした場合にも観測された。従って、本分析では酸洗浄過程での表面酸化による XPS 強度の低下は無視できるのかもしれない。

Table 2 に、SA016 中の F/C 原子比に及ぼす溶出実験の影響を表す。XPS 法で求めた原試料の F/C 比は 4.9×10^{-2} となり、スパッタリング後には 4.1×10^{-2} と若干低下した。これらの値は元素分析値 (Table 1) から計算した場合 (0.68×10^{-2}) の 6～7 倍に相当した。つまり、フッ素はバルクに比べ数 nm の表面に濃縮された状態で含まれ、従来の報告³⁾に対応した。Fig. 8 から予想されたように、XPS で定量した F/C は溶出後に減少し、その程度は pH 2.0 で大きく、溶出時間には余り依存しなかった。このような傾向は、スパッタリング後の試料で

も観測された。Table 2 には、F 溶出率から算出した F/C も示したが、この場合、アッシュ中の炭素量は変化しないと仮定した。この F/C は XPS で得た時とオーダー的には等しく、pH の低い実験で小さかった。また、この値は pH 2.0 では時間が長くなると大きくなったが、この点は第 3.5 項で議論する。

3.4 ホウ素の溶出機構の検討

Fig. 7 では、B 溶出率は pH が増大すると直線的に減少した。最近の固体 ^{11}B -NMR 分析によると¹⁹⁾、フライアッシュ中のホウ素は主に四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、四ホウ酸カリウ

Fig. 8 F 1s XPS spectra for SA016 samples: (a), as-received; (b), after 10 sec- or 3600 sec-leaching at pH 2.0; (c), after 10 sec- or 3600 sec-leaching at pH 9.0

Table 2 Atomic ratios of F/C in SA016 samples estimated by the XPS method or by using the extent of fluoride ions leached

	pH	Leaching time (sec)	F/C $\times 10^2$	
			By XPS	By ion chromatography*1
As-received sample	---	---	4.9 (4.1)*2	---
After leaching experiment	2.0	10	1.3 (1.3)*2	1.2*3
		3600	1.0	2.1*3
	9.0	10	3.2 (2.9)*2	4.1*3
		3600	2.6	3.4*3

*1 Estimated from the extent of fluoride ions leached

*2 After Ar sputtering for 10 sec

*3 Average value of the two repeated experiments

Fig. 9 Extent of leaching of boron-containing ions against total amount of Ca ions leached

ム ($K_2B_4O_7$), メタホウ酸ナトリウム ($NaBO_2$) およびメタホウ酸カリウム (KBO_2) の形態で存在する。これらの化合物の溶出反応は式(3)と式(4)に従うと考えられ, 式(4)はアルカリ性を与えるので, メタホウ酸イオン (BO_2^-) の溶出は強酸性領域で促進される。これが, 強い塩基性条件下における B 溶出率の低下 (Fig. 7) の一つの要因なのかもしれない。

また, 低 pH 領域では式(3)より生じた BO_2^- からの H_3BO_3 と OH^- の生成 (式(4)) も進行する。

既往の研究によると^{20)~22)}, pHが高くとCaの溶出量が多い条件下では, エトリンガイト相 ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$) が生成すると言われているので, この相への BO_2^- イオンの吸着あるいは $Ca_6Al_2(BO_2)_6(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ や $Ca_6Al_2(SO_4)_3(BO_2)_{12} \cdot 26H_2O$ への変化も, 溶出率の低下の要因になるかもしれない。この可能性を検討するため, 使用した6種類のアッシュに関し, Fig. 3に示した実験時の60 minでのB溶出率とCa溶出量の関係を調べた。その結果を Fig. 9に示す。全般的に見ると両者の間には負の関係が存在したが, Ca量がほぼ同程度 (約10 mg/g-fly ash) の3種の試料では溶出率に最大36%の違いが認められた。また, Ca溶出率や定常時のpH (Fig. 2) との関係も調べたが, 明確な傾向は観測されなかった。それゆえ, 本実験条件下ではエトリンガイト相の生成によるB溶出率の低下の可能性は明らかにできなかった。

3.5 フッ素の溶出機構の検討

第3.3項で述べたように, フッ素はアッシュ表面に濃縮された状態にあり, その一部は未燃炭素と結合した有機種で, 残りは無機の形態で存在した。また, F イオンの溶出速度は実験開始から2~10 min程度の初期に大きく (Fig. 6), 対照的に表面のF/C原子比は減少した (Table 2)。従って, Fig. 6で観測されたF イオンの溶出は主に, アッシュ表面に存在するフッ素から生じているのかもしれない。Fig. 7は, pH 1.5~4.0の酸性条件下での高いF溶出率を示した。石炭中のフッ素の

一部は CaF_2 として存在すると示唆されているが²³⁾, この化合物と燃焼時に生成する H_2O との反応による HF 生成は, 熱力学的には1500℃でも起こり難く, CaF_2 はアッシュ中にも存在する可能性がある。そこで, 物理混合法により活性炭に添加した CaF_2 からの F イオンの溶出挙動を調べたところ, pH 2.0, 60 minでの溶出率はほぼ100%となり, 強酸性条件下ではフッ素の溶出が容易に進行した。

上述したように, pH 2.0での溶出実験後, C-F結合に帰属される688 eV付近のXPS強度が大きく低下した (Fig. 8)。活性炭上に含浸担持したオクタフルオロナフタレンからのF溶出率を調べたところ, pH 2.0, 60 minの条件下では有意なFイオンは検出されなかった。塩化ベンゾイル (C_6H_5COCl) を含む化合物の $Cl\ 2p_{3/2}$ シグナル ($200.1 \pm 0.1\ eV$)²⁴⁾ はクロロベンゼンの結合エネルギー ($200.5 \pm 0.5\ eV$)^{17) 18)} と部分的に重なるので, Fig. 8中の688~690 eV前後の幅広いピークの一部はC-O-F種のような形態に帰属され, その加水分解反応によりFイオンが溶出するのかもしれない。その解明は今後の課題である。

Fig. 7では, pH 1.5とpH 2.0でのF溶出率がpH 3.0のときより小さかった。この理由としては, フッ素を含む沈殿の生成あるいはFイオンの錯イオンへの変化^{7) 15)} などが考えられる。そこで, 前者の可能性を調べるため, 溶出液の組成から推測される沈殿 (例えば Na_3AlF_6 , $Ca_5(PO_4)_3F$, MgF_2 など) の溶解度積とイオン積を求めたが, 沈殿が生成する平衡には至らなかった。つぎに, 錯イオンの形成について検討した。先の研究によると^{7) 15)}, pH 2.5以下の強い酸性条件下では, Fイオンは Fe^{3+} や Al^{3+} と反応して錯イオンに変化することが示唆されている。そこで, この点を実証するため, pH 1.5での実験中に90 sec (Fig. 6a) で市販の Fe^{3+} 標準液もしくは Al^{3+} 標準液を加え, 60 min後におけるF溶出率の変化を調べた。その結果をTable 3に表す。ここでは, これらの滴下量は90 secまでに実際に溶出するFeとAlの量の2倍となるように制御した。 Fe^{3+} を添加した場合, 溶出率に有意な変化は認められなかった。これに対し, Al^{3+} を加えるとFイオンの濃度が減少し, 溶出率は72%から51%に低下した (Table 3)。これは, 以下の反応 (式(5)) が進行したためと推測される¹⁵⁾。

従って, pH 1.5~2.0では式(5)が起こり, その結果, Fイオ

Table 3 Effect of Fe^{3+} or Al^{3+} addition on the extent of leaching of fluoride ions from SA016 at pH 1.5

	Amount of metal ions added*1 (mg/l)	Extent of fluoride ions leached*2 (%)
Fe^{3+}	0	72
	15	71
Al^{3+}	0	72
	20	51

*1 After 90 sec-stirring at pH 1.5

*2 After 3600 sec-stirring at pH 1.5

ンが検出されなくなった可能性が考えられる。

以上より、ホウ素とフッ素の溶出率は酸の種類に依らないものの、これらの元素を同時に除去するためにはpHが1.5～2.0の強酸処理が必要であることが明らかとなった。今後は、溶出実験前後のホウ素とフッ素の化学形態を詳細に解析にして、溶出メカニズムを確立することが重要である。

4. 結 言

微粉炭燃焼時に生成したフライアッシュ (B, 1000 $\mu\text{g/g-dry}$; F, 130 $\mu\text{g/g-dry}$) 中のホウ素とフッ素の溶出挙動に及ぼすpH (1.5～9.0) の影響を主に調べた結果、以下の結論を得た。

1. 使用した6種類の試料からの室温の純水中へのホウ素含有イオンとフッ化物イオンの溶出率は、それぞれ、20～65%と15～45%となり、多くの場合、フッ素はホウ素より溶出し難かった。
2. ホウ素含有イオンの70～90%は実験初期に溶出し、その速度はpHが低いほど大きく、定常時の溶出率も同様のpH依存性を示し、pH 1.5で最大の約90%であった。
3. フッ化物イオンの溶出速度は、多くの場合、初期に極大値を与えたのち緩やかに低下し、定常時における溶出率はpH 1.5～4.0の酸性条件下で大きく、pH 3.0では80%前後となった。
4. フッ素の多くはアッシュ表面に存在し、その一部は未燃炭素と結合した有機F種で、残りは無機の形態で含まれ、これらのXPS強度はpH 2.0での実験後に著しく低下した。

謝 辞

本研究を行うにあたり、フライアッシュ試料を提供して下さった石炭エネルギーセンターおよびフェノール樹脂の提供に御協力して頂いた群栄化学工業に心から感謝する。なお、本研究の一部は、科学研究費補助金・若手研究 (A) (No. 18681011) および宮城県環境事業公社の研究助成に依った。記して感謝の意を表する。

文 献：References

- 1) Clarke, L. B., Sloss, L. L., Trace Elements - Emissions from Coal Combustion and Gasification, IEA Coal Research, Report No. IEACR/49, London (1992)
- 2) Caridi, A., Cereda, E., Fazinic, S., Jaksic, M., Braga Marcazzan, G. M., Valkovic, O., Valkovic, V., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, **66**, 298 (1992)
- 3) Ratafia-Brown, J. A., *Fuel Process. Technol.*, **39**, 139 (1994)
- 4) Narukawa, T., Riley, K. W., French, D. H., Takatsu, A., Chiba, K., *J. Environ. Monit.*, **5**, 831 (2003)
- 5) 生野宏, 石炭・炭素資源利用技術第148委員会第97回研究会資料, p. 11 (2005)
- 6) Tsubouchi, N., Hayashi, H., Kawashima, A., Sato, M., Suzuki, N., Ohtsuka, Y., *Fuel*, **90**, 376 (2011)
- 7) Piekos, R., Paslawska, S., *Fluoride*, **31**, 188 (1998)
- 8) 甚野智子, 久保博, 熊谷祐一, 特許公開2004-97944 (2002)
- 9) 熊谷祐一, 久保博, 田島孝敏, 甚野智子, 特許公開2009-297640 (2008)
- 10) Kashiwakura, S., Kubo, H., Kumagai, Y., Kubo, H., Matsubae-Yokoyama, K., Nakajima, K., Nagasaka, T., *Fuel*, **88**, 1245 (2009)
- 11) Cox, J. A., Lundquist, G. L., Przyjazny, A., Schmulbach, C. D., *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 722 (1978)
- 12) Halligan, A. S., Pagenkopf, G. K., *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 995 (1980)
- 13) Iwashita, A., Sakaguchi, Y., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Kambara, S., *Fuel*, **84**, 479 (2005)
- 14) Jankowski, J., Ward, C. R., French, D., Groves, S., *Fuel*, **85**, 243 (2006)
- 15) Moufti, A., Mountadar, M., *Water Qual. Res. J. Canada*, **39**, 113 (2004)
- 16) Jing, C., Meng, X., Korfiatis, G. P., *J. Hazard. Mater. B*, **114**, 101 (2004)
- 17) Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed by Chastain, J., Eden Prairie, Perkin-Elmer (1992)
- 18) Wagner, C. D., Naumkin, A. V., Kraut-Vass, A., Allison, J. W., Powell, C. J., Rumble, J. R. Jr., NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (NIST Standard Reference Database 20, version 3.5), Gaithersburg, NIST (2007)
- 19) Kashiwakura, S., Takahashi, T., Maekawa, H., Nagasaka, T., *Fuel*, **89**, 1006 (2010)
- 20) Hassett, D. J., *Fuel Process. Technol.*, **39**, 445 (1994)
- 21) Lecuyer, I., Bicocchi, S., Ausset, P., Lefevre, R., *Waste Manage. Res.*, **14**, 15 (1996)
- 22) Bothe, J. V. Jr, Brown, P. W., *J. Hazard. Mater. B*, **63**, 199 (1998)
- 23) Godbeer, W. C., Swaine, D. J., *Fuel*, **66**, 794 (1987)
- 24) Gassman, P. G., Macomber, D. W., Willging, S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2380 (1985)