

—共同研究—

XRDによるバイオマス灰中のアモルファスの定量法の検討

環境・機能材料科 山口 典男
(有)県央リサイクル開発 梅本 昌秀

要約

種々の結晶が含まれるバイオマス灰中のアモルファス量を定量することを目的として、粉末 X 線回折の解析ソフトを用い定量性の検討を行った。種々のガラスおよび配合量を変えることで、一定バックグランド値の最適値を検討した結果、酸化鉄を含まないサンプルにおいて、300を選定することでアモルファス量の推定が可能であることが分かった。また酸化鉄を含む場合は、バックグランドの上昇が生じるため、酸化鉄の量に対する最適値を求める関係式を明らかにした。検討した手法を基に、バイオマス灰のアモルファス量を推定した結果、それぞれの試料で15～45%のアモルファスを含むことが確認された。

キーワード: バイオマス灰、アモルファス、定量、粉末X線回折、バックグランド

1 はじめに

2050年のカーボンニュートラルを目指した動きが活発化している中で、植物を燃料に使用するバイオマス発電所が増加傾向にある。バイオマス発電では、木片等の燃えカスとして灰が発生する。大量に発生する灰の有効利用は課題の一つであり、セメントへの利用^{1,2)}などの検討がなされている。バイオマス灰の性質を把握することは、有効利用する上で非常に重要である。その中でも、バイオマス灰に含まれるアモルファス量は、セメント固化した場合にその硬化反応に影響することが予想される。そこで、アモルファス量を評価するために、粉末 X 線回折装置(Panalytical 社製 EMPYREAN)の解析ソフト HighScore を用いた推定方法を検討した。同ソフトには複数の手法で結晶化度を算定することができるが、本検討ではバイオマス灰には複数の結晶成分を含むことから、結晶のピーク強度に着目した手法では複雑になると判断し、バックグランド強度に着目した「一定バックグランド

法」を選択し、より精度を高める解析手順について検討した。また、その手順によりバイオマス灰中のアモルファス量の分析を行った。

2 実験方法

2-1 算定の基本的流れ

「一定バックグランド法」の基本的な解析手順は、①回折パターンの測定、②バックグランドの指定、③一定バックグランド(以下、一定 BG)の入力で、結晶化度(%)が表示される。アモルファス量は、100 から結晶化度を引いた値となる。

①回折パターン測定では、測定範囲(2 θ) 5°~100°、積算時間60s、スリットは管球側から1/4°-4-1°とした。測定は2回ずつ行った。②バックグランドの指定は、ソフトウェア上の「バックグランド指定」のマニュアルにてベースポイントを設定した(図1)。③一定BGに所定の値(図2)を入力した。所定の値については、後述の検証に基づく値を入力した。

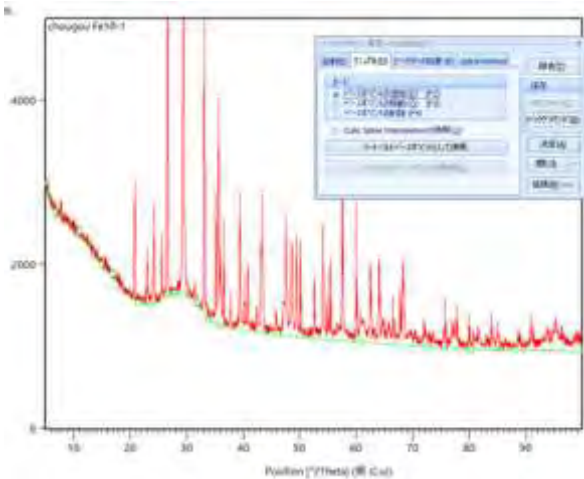


図1 バックグラウンドの指定方法

ピーク検出数	3654
平均 [cts]	1500.744
Signs [cts]	764.3462
最小値 [cts]	951.3899
最大値 [cts]	1574.03
NET強度の総計 [cts]	713895.00000
NET強度の合計 [cps]	12554.28000
バックグラウンド強度の総計 [cts]	4769638.00000
バックグラウンド強度の総計 [cps]	83075.60000
平均バックグラウンド強度 [cts]	1305.36800
平均バックグラウンド強度 [cps]	22.95558
Custom Average Backgru...	-1
実測強度の総計 [cts]	5403717.00000
実測強度の総計 [cps]	96413.94000
Mean Chi Profile	
一定BGの割合 [%]	1000
結晶化度 [%]	39.03
Max. Signal to Noise Ratio	132.93390
95スケール	0
自動スケール	1.00000
自動オフセット	0.00000

図2 データ入力と結晶化度表示

2-2 一定BGの算定

一定BGの最適値を決定するために、ガラス量、ガラスの種類、酸化鉄量について検討した。

(1) ガラス量による影響

ガラス量の影響を検討するために、石英(SiO₂)、カルサイト(CaCO₃)、アルミナ(Al₂O₃)およびガラス(表2のG1)を所定量調合した(表1)。各測定結果において、配合したガラス量となるような一定BG値を求めた。

(2) ガラスの種類の影響

ガラスの種類の影響を検討するために、5つのガラスを用いた。各ガラスの主たる成分を表2に示す。石英(SiO₂)、カルサイト(CaCO₃)、アルミナ(Al₂O₃)およびガラスを表3に示す量で配合した。各測定結果において、配合したガラス量となるような一定BG値を求めた。

(3) 酸化鉄の影響

Cu管球を用いたXRD測定において、サンプルにFe成分が含まれると、バックグラウンドの上昇が生じる。このことにより一定BGの値に影響を及ぼすことが想定されるため、酸化鉄を配合した既知サンプルにおいて、一定BGへの影響を検討した。石英(SiO₂)、カルサイト(CaCO₃)、アルミナ(Al₂O₃)、酸化鉄(Fe₂O₃)およびガラス(表2のG2)を所定量調合した(表4)。各測定結果

表1 配合組成

(wt%)	SiO ₂	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	ガラス*
調合1	37.5	37.5	16.7	8.3
調合2	29.1	29.2	16.7	25.0
調合3	20.8	20.8	16.7	41.7
調合4	12.5	12.5	16.7	58.3

※ 表2のG1

表2 ガラスの主要な成分

主たる構成成分*(酸化物表示)	
G1	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, ZnO, Al ₂ O ₃ , TiO ₂
G2	P ₂ O ₅ , K ₂ O, Na ₂ O, Sb ₂ O ₃ , BaO, TiO ₂ , ZnO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂
G3	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, MgO, TiO ₂ , P ₂ O ₅ , K ₂ O, Fe ₂ O ₃
G4	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, CaO, K ₂ O
G5	SiO ₂ , Al ₂ O ₃

※ 1wt%以上の成分のみ表示

表3 配合組成

(wt%)	SiO ₂	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	ガラス
調合G1	20.8	20.8	16.7	41.7
調合G2	21.0	20.8	16.7	41.4
調合G3	21.1	20.7	16.6	41.6
調合G4	20.8	20.9	16.7	41.6
調合G5	20.9	20.8	16.8	41.5

表4 配合組成

(wt%)	SiO ₂	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	ガラス*	Fe ₂ O ₃
調合Fe1	21.0	20.8	16.7	41.4	0.0
調合Fe2	20.8	20.8	12.8	41.4	4.2
調合Fe3	20.6	20.9	8.2	41.1	9.2
調合Fe4	20.9	20.7	4.1	41.9	12.4
調合Fe5	20.8	20.9	0.0	41.7	16.7

※ 表2のG2

において、配合したガラス量となるような一定BG値を求めた。

2-3 バイオマス灰への適用

バイオマス灰 5 種と、石炭灰(原粉)中のアモルファス成分を定量するために、上述の定量手順に従って行った。また、各種灰には、鉄分が含まれることから、2-2(3)で検証した手法による一定BGの値を用いて算出した。なお、各サンプルに含まれるFe₂O₃を蛍光X線分析装置(スペクトリス社 Zetium)にて定量した。各サンプルには未燃物や炭酸カルシウムを含むことから、強熱減量を求め、強熱減量後のサンプルを四ホウ酸リチウムを用いてガラスビードを作製し、FP法にて化学組成を求めた。

3 結果

3-1 ガラス量の影響

表1のガラス組成となるように求めた一定BG値を図3に示す。ガラス量の増加に伴い、一定BG値は増加し、ガラス量により適値があることがわかった。しかしながら、未知試料に対する一定BG値を設定することができないため、代表値を設定する必要があると考えられる。そこで、一定BG値を切片となる「300」と、ガラス量50%となる「364」の各値でガラス量を推定した(表5)。「300」では、全範囲において、配合量よりも高い推定値となったが、その誤差は最大約7%

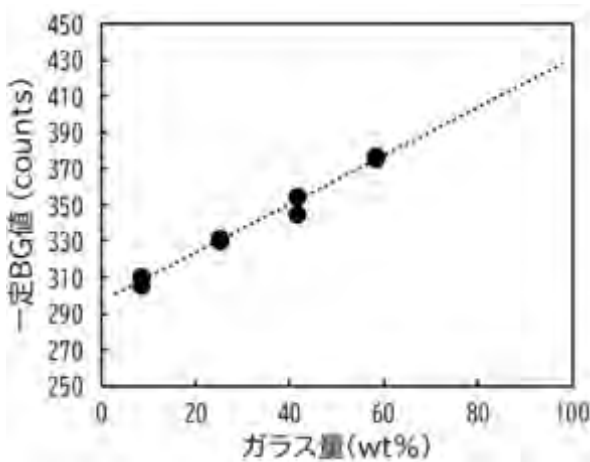


図3 ガラス量に対する一定BG値

であった。一方、「364」ではガラスの配合量が少ない場合にはマイナスの値となり、全体的に配合量より少なくなる結果となった。そこで、定量精度を考慮し、一定BG値は300でよいと判断した。

3-2 ガラスの種類の影響

表3のガラスの組成になるように求めた一定BG値を図4に示す。約310~360であり、同一試料を2回測定した結果にも若干のばらつきが確認された。ガラスの配合量は約40%であり、図3から約350が妥当であると考えられる。今回選定したガラスにおいて多くのガラスで概ね同程度の値となっており、ガラスの種類による影響は小さいと推定され、ガラスの種類によらず一定BG値は3-1で示した300でよいと判断される。ただし、Fe₂O₃を含むサンプルの場合を除く(詳細については3-3で示す)。

表5 一定BG値の固定化による定量への影響

(wt%)	ガラス配合量	一定BG=300		一定BG=364	
		推定量	差分	推定量	差分
調査1	8.3	9.9	1.6	-9.7	-18.0
		11.0	2.7	-6.3	-14.6
調査2	25.0	30.8	5.8	18.0	-7.0
		30.3	5.3	18.0	-7.0
調査3	41.7	48.9	7.2	40.4	-1.3
		47.6	5.9	38.6	-3.1
調査4	58.3	65.0	6.7	59.6	1.3
		64.9	6.6	59.5	1.2

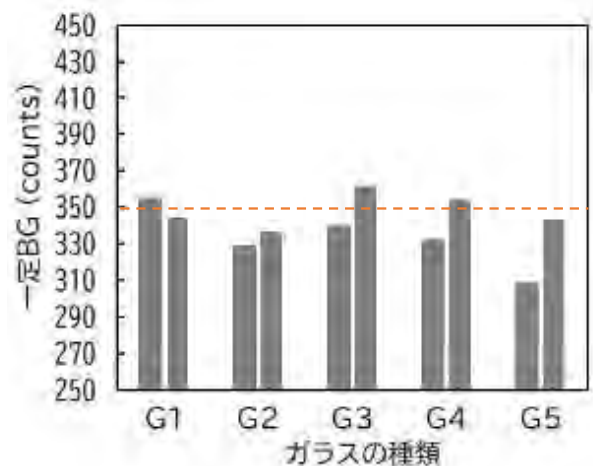


図4 ガラス種による一定BG値

3-3 酸化鉄の影響

各調合のガラス組成となるように求めた一定BG値を図5に示す。酸化鉄の増加に伴い明らかな一定BG値の増加が確認され、その影響は酸化鉄の量に比例した。また、3-1および3-2で妥当と判断した一定BG値300で、推定した結果を図6に示す。鉄分のないサンプルでは約5%の誤差であったものが、Fe₂O₃約17%で、ガラスの推定量が約50%近く誤差を示す結果となった。このことから、成分としてFeを含むサンプルに対しては、一定BG値として300を利用できないことが明らかとなった。

図5に示すFe₂O₃と一定BG値の相関関数(1)式から推定した一定BG値を基に、推定したガラス量を表6に示す。

$$\text{一定BG値} = 94.1 \times \text{酸化鉄量}(\text{wt}\%) + 363 \quad \dots(1)$$

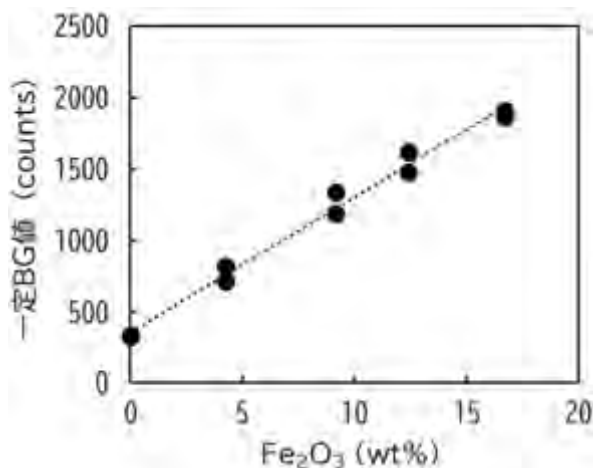


図5 Fe₂O₃に対する一定BG値

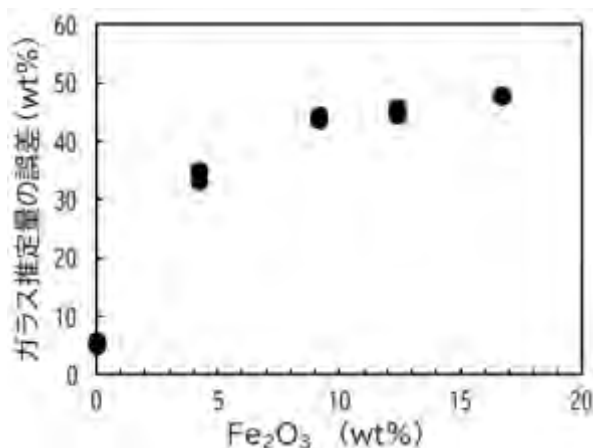


図6 一定BG値を300としたときのガラス推定量に対するFe₂O₃の影響

同一サンプル間でもばらつきがあることから、複数回の測定を行う必要があることがわかった。なお、2回測定の実値では、ガラスの配合量に対して10%以内の誤差となることから、最低でも2回の測定が必要である。

3-4 バイオマス灰中のアモルファス量の推定

各種バイオマス灰等のXRDパターンを図7に示す。各種サンプルの酸化鉄量、酸化鉄量から推定した一定BG(一定BG_{Fe})、そのときのアモ

表6 Fe₂O₃含有量に基づくガラス推定量の誤差

Fe ₂ O ₃ 配合量 (wt%)	ガラス配合量 (wt%)	一定BG ^{※1} (cts)	ガラス推定量 ^{※2} (wt%)	平均ガラス推定量 (wt%)	誤差 (wt%)
0	41.4	363	$\frac{34.1}{36.3}$	35.2	-6.2
4.2	41.4	758	$\frac{33.5}{50.4}$	41.9	0.6
9.2	41.1	1229	$\frac{32.3}{55.5}$	43.9	2.7
12.4	41.9	1530	$\frac{32.5}{54.1}$	43.3	1.4
16.7	41.7	1934	$\frac{27.2}{38.4}$	32.8	-8.9

※1 Fe₂O₃含有量と一定BGの関係式により算出した一定BG値
 ※2 2回測定した結果

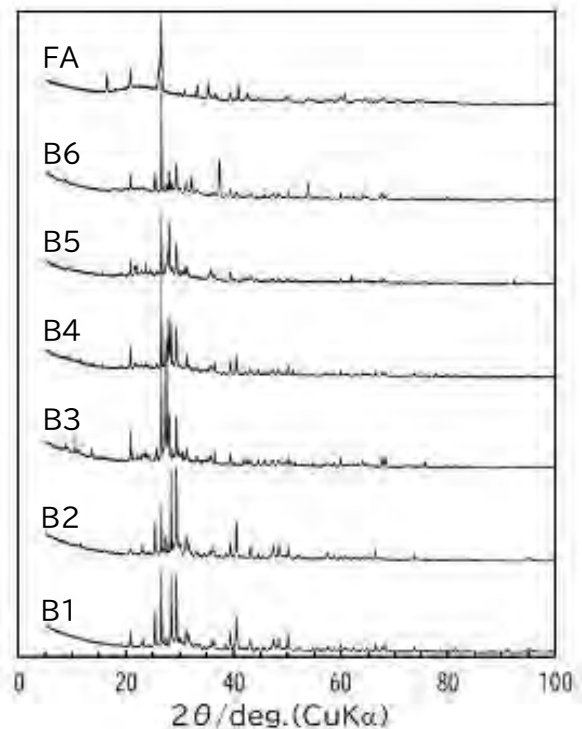


図7 バイオマス灰等のXRDパターン

表 7 バイオマス灰等のアモルファス量

試料	Fe ₂ O ₃ ^{※1} (wt%)	一定BG _{Fe} ^{※2}	アモルファス(wt%)		
			平均	測定1	測定2
B1	2.2	570	15	20	9
B2	3.1	655	16	24	9
B3	4.3	768	40	44	35
B4	5.2	852	46	48	45
B5	7.4	1059	46	43	49
B6	2.3	579	49	47	50
FA	5.1	843	75	77	73

※1 サンプルをビードにしてXRFのFP法による定量

※2 Fe含有推定式による(式1)

アモルファス推定値を表7に示す。B1,B2 は、排出施設が同じで、サンプリング時期が異なる試料であり、ともに約 15%であった。また、B3~B6 はアモルファス量が約 45%であり多い傾向であった。また、石炭灰(FA)は約 75%と高い値となった。一般的に石炭灰中のアモルファス量は約 50%から 80%である³⁾ことから、一般的な値と同程度であることがわかった。

4 まとめ

一定BG法によるアモルファス定量について以下のことが明らかとなった。

- 1) 鉄成分を含まないサンプルにおいては、一定BG値は300を用いることで、アモルファス量の推定が可能であることが分かった。なお、誤差は最大10%程度となるため、大まかな目安として利用することが必要である。
- 2) 鉄成分を含むサンプルにおいては、サンプル中の酸化鉄量を基に、一定BG値を算定し、アモルファス量を推定することができた。
- 3) バイオマス灰に対して一定BG法を適用して定量した結果、排出施設による違いがあり、約15~50%のアモルファスを含んでいることが分かった。

文献

- 1) 高木亮一、斎藤豪、佐伯竜彦、バイオマス灰を用いたコンクリートの諸物性に関する検

討、セメント・コンクリート論文集、78、pp.237-244(2024).

- 2) 佐藤研一 他、工場発電施設から発生する各種灰を用いた再生砕石の基本特性、第33回廃棄物資源循環学会研究発表会、pp.209-210(2022).
- 3) 川端雄一郎、松下博通、アルカリシリカ反応抑制の観点からのフライアッシュの品質評価に関する研究、土木学会論文集E、vol.63(3),pp379-395(2007).