

微粉炭火力システムにおける
水銀、セレンおよびホウ素の挙動に関する研究

野 田 直 希

目次

第1章 序論	1
1. 1 石炭の重要性	1
1. 2 微粉炭火力システムの概要と環境対策	2
1. 3 石炭火力発電所からの微量物質排出に対する規制動向	5
1. 3. 1 我が国の動向	5
1. 3. 2 北米、欧州の動向	7
1. 4 微粉炭火力システムの微量物質に関する既往の研究	8
1. 4. 1 微量物質の石炭からの揮発性	8
1. 4. 2 微粉炭火力システムから排出される微量物質の実態	9
1. 4. 3 石炭中の微量物質	11
1. 4. 4 電気集じん装置および湿式脱硫装置の微量物質除去効果	14
1. 5 本研究の目的と本論文の構成	16
Literature cited	18
第2章 排ガス中微量物質の測定法の確立	19
2. 1 緒言	19
2. 2 実験装置	20
2. 2. 1 化学形態別ガス状水銀発生装置	21
2. 2. 2 ガス状セレンおよびホウ素発生装置	22
2. 2. 3 石炭燃焼特性実証試験装置	24
2. 2. 4 燃焼排ガス採取装置	24
2. 2. 5 セレンおよびホウ素の定量方法	25
2. 3 ガス状水銀の化学形態別連続分析計の開発	25
2. 3. 1 測定原理	26
2. 3. 2 吸収液の選定	27
2. 3. 3 分析精度および測定濃度範囲	28
2. 3. 4 燃焼排ガスへの適用	30
2. 4 燃焼排ガス中におけるガス状セレンの測定法の確立	31
2. 4. 1 ガス状セレンの公定法の燃焼排ガスへの適用性評価	31
2. 4. 2 排ガス中ガス状セレン測定法の課題抽出	33
2. 4. 3 ガス状セレンの配管への付着特性	37
2. 4. 4 配管へのセレン付着機構の解明	40
2. 4. 5 配管付着セレン回収法の検討	43
2. 4. 6 ガス状セレン測定法の燃焼ガスへの適用性	45
2. 5 燃焼排ガス中のガス状ホウ素測定法の確立	47
2. 5. 1 ガス状ホウ素吸収液の選定	47

2. 5. 2	最適サンプリング手法の構築	51
2. 5. 3	ガス状ホウ素測定法の燃焼排ガスへの適用性	55
2. 5. 4	ガス状ホウ素測定結果に及ぼす炭種の影響	57
2. 6	結言	58
	Literature cited	60
第3章	微粉炭火力システムにおける微量物質の挙動	61
3. 1	緒言	61
3. 2	実験装置	62
3. 2. 1	石炭燃焼試験炉	62
3. 2. 2	電気加熱式管状反応炉	63
3. 2. 3	微量物質サンプリング装置	65
3. 3	燃焼に伴う石炭からの揮発特性	66
3. 3. 1	実験方法	66
3. 3. 2	石炭燃焼に伴う石炭からの揮発特性	68
3. 4	ホウ素揮発特性に及ぼす影響因子の抽出	71
3. 4. 1	実験方法	71
3. 4. 2	熱分解および燃焼時の石炭中ホウ素の揮発特性	73
3. 4. 3	石炭中ホウ素の存在箇所と揮発性の関係	74
3. 4. 4	熱力学平衡計算を用いたホウ素揮発特性の推定	75
3. 4. 5	石炭灰中ホウ素の化学形態	77
3. 4. 6	石炭灰の溶融性とホウ素の揮発特性との関係	79
3. 4. 7	石炭灰組成とホウ素の揮発率との関係	79
3. 5	排ガス温度低下によるガス状微量物質の石炭灰への移行特性	82
3. 5. 1	石炭灰への移行特性に及ぼす排ガス温度の影響	82
3. 5. 2	燃焼排ガス中ガス状微量物質の化学形態	84
3. 5. 3	ガス状ホウ素の石炭灰への移行特性に及ぼす石炭灰組成の影響	85
3. 6	結言	89
	Literature cited	90
第4章	総括	91
	謝辞	94
	論文目録	95

第1章 序論

1. 1 石炭の重要性

石炭は、根源となる植物が地球の造山活動等により地中に埋められ、長い年月をかけて炭化したものと考えられている。この過程を石炭化と呼び、その期間が長くなるほど、石炭中の炭素の比率が高くなる傾向がある。エネルギーとして利用する場合に最も重要な発熱量は石炭によって異なるが、現在、我が国で用いられているものは約 29.5 MJ/kg (7000 kcal/kg)と高い。

石炭の大きな特徴としては、一次エネルギーとして最も多く利用されている石油や天然ガスに比べて賦存量が多いことが挙げられる。これらの化石燃料の可採埋蔵量（石油換算）と可採年数¹⁾を Fig. 1-1 に示す。ここで、可採埋蔵量とは、技術的かつ経済的に採掘可能な量を示し、確認埋蔵量とは、現状の技術では採掘する利点はないが、存在が確認されている量を示すものである。石炭は、いずれの埋蔵量も、他の燃料に比べて多く、特に現在の主なエネルギー源である石油、天然ガスに比べて数倍の埋蔵量を有している。また、現在の可採埋蔵量を年間の総使用量で除算して求められる可採年数は、石炭においては 100 年以上と、他の化石燃料に比べて 2 倍以上と推算されており、長期的に安定供給可能な重要なエネルギー源である。

石炭のもう一つの特徴は、産出地に偏りがなくことである。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、石炭は賦存量が多いだけでなく産出国も多いため、一層の安定供給が見込まれる燃料と考えられている。すなわち、一部の国に政情不安が生じて供給が停止した場合でも、他の国から供給が可能であるため、我が国への影響はかなり緩和でき、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である。我が国の産業分野別石炭消費量は、発電分野での利用が最も多く、しかも、石炭火力で使用するほぼ全ての石炭は海外からの輸入炭で

あり、現在では我が国の石炭取引量は、2010 年の見込みで世界全体の 17.6 %を占めており

2)、世界最大の石炭の輸入国となっている。

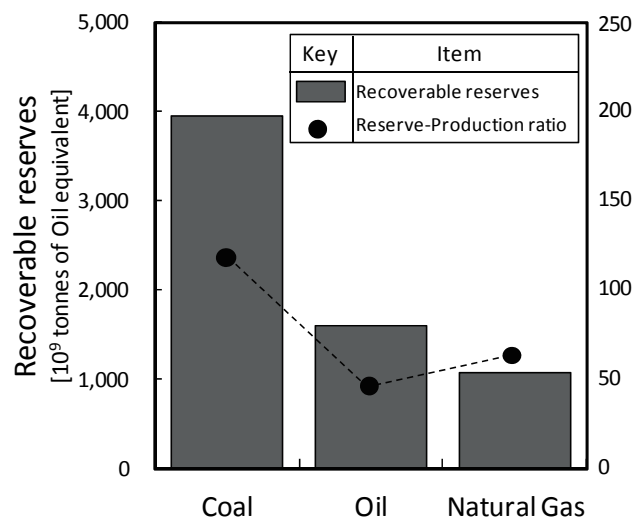


Fig. 1-1 Recoverable reserves of fossil fuels

1. 2 微粉炭火力システムの概要と環境対策

石炭を利用した発電方式としては、石炭を燃焼した際に発生する熱を熱交換し、蒸気を発生させて発電するという汽力発電方式と燃料ガスを直接ガスタービンに導入して発電した後、その排熱を熱交換し、蒸気を発生させて発電する複合発電方式がある。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、これら

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。

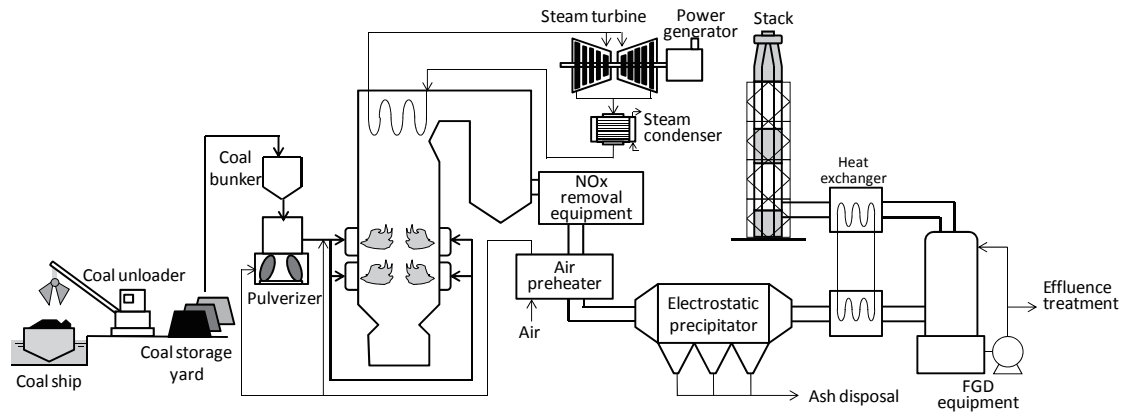


Fig. 1-2 Outline of pulverized coal combustion power station

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³⁾⁴⁾、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（CaSO₄・2H₂O）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⁵⁾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℃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℃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⁶⁾。そこで、350℃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℃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℃程度の低低温電気集じん装置の導入が進められている⁷⁾。低低温電気集じん装置は、操作温度が 130℃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⁸⁾。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^{9) 10)}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、水銀、セレン、ホウ素など、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 石炭火力発電所からの微量物質排出に対する規制動向

1. 3. 1 我が国の動向

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、通常は無機の成分が主体である。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(Cr^{6+})、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(Cr^{6+})、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、エネ庁通達 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おり、処理の困難なホウ素、セレンへの関心が高い。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. 3. 2 北米、欧州の動向

米国では、1990 年の大気清浄法 (CAAA: Clean Air Act Amendments) 改正以降、有害大気汚染物質への関心が高まっている。米国では石炭火力発電所が電力の 50%以上を賄っており、今後も石炭火力の増加が予想されている。そのため、酸性雨対策等の観点から 2005 年の州間大気浄化規則(CAIR : Clean Air Interstate Rule)により NO_x、SO_x の排出規制が強化され、脱硝装置や脱硫装置の導入が進められている。石炭火力発電所から排出される微量物質に関して、米国 EPA の報告¹¹⁾には、水銀は人の健康に対して最も留意すべき物質であり、石炭火力発電所は全米の人為的水銀排出量の 1/3 を占める最大の発生源であること、次いでダイオキシン、ヒ素、ニッケルについてさらに研究を継続する必要があることが述べられている。その後、石炭火力発電所の水銀排出実態を調査する Mercury ICR (Information Collection Request)が実施され、それらの結果をもとに 2005 年に石炭火力発電所の水銀排出規制(CAMR: Clean Air Mercury Rule)が決定された。しかし、より厳しい規制を望むグループからの訴訟によって規制が差し戻し(2008 年)となり、2011 年 12 月、新たに水銀とセレン等を含む有害物質に対して石炭火力発電所から大気への排出を規制する MATS (Mercury and Air Toxic Standards) が発表された。また、カナダでは、2006 年に Canada-wide Standards for Mercury Emissions from Coal-fired Electric Power Generation Plants として石炭火力発電所の水銀排出規制が決定されている。

欧州では、石炭の利用が今後拡大する状況にないこと、排煙処理設備が義務づけられていることから、石炭火力の微量物質排出を規制する方向はない。ただし、最近では石炭火力発電所に廃棄物を混焼するケースが増えており、その際、廃棄物焼却向けの規制が適用される場合がある。

国連環境計画(UNEP : United Nations Environment Programme)は、環境への水銀排出抑制を目指して各種取り組みを進めている。主たる水銀の人為排出源は石炭燃焼とし、2013 年の

国連環境計画管理理事会では、法的拘束力のある水銀排出規制条約について検討することになっている。そのための政府間交渉委員会が 2010 年に設置され、第 5 回会合が 2013 年 1 月にスイスのジュネーブで開催され、条約の条文案が合意された。また、現在、水銀に続いて鉛(Pb)、カドミウム(Cd)の調査も行われている。

1. 4 微粉炭火力システムの微量物質に関する既往の研究

1. 4. 1 微量物質の石炭からの揮発性

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. 1-3 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中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。

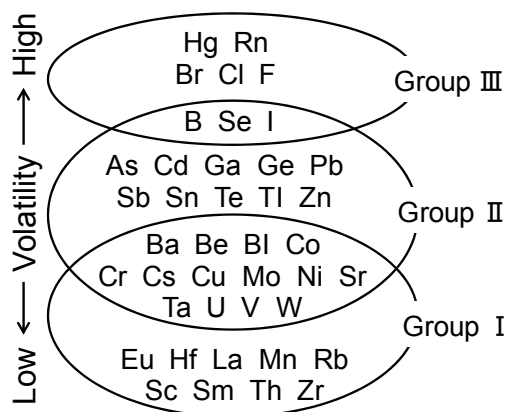


Fig. 1-3 Volatility of trace elements in coal

1. 4. 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 我が国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 1.44×10^{11} kWh から試算。

一方、水域へ排出される微量物質に関しては、排水基準を順守することが基本である。

Table 1-2 は Table 1-1 と同様、電力会社の測定データを集め解析したもので、平均的な排水中の濃度、排出原単位を示している。表中のホウ素、フッ素、水銀、セレンの大半は、ガス状の物質として集じん装置を通過し、脱硫装置で捕集されたものと考えられる。いずれも排水規制対象であるため、脱硫システムにおけるこれらの物質の挙動は重要な検討課題になる。

Table 1-2 石炭火力発電所の微量物質の水域への排出実態

	排水中濃度[mg/l]	排出原単位[μg/kWh]	排水基準 [#] [mg/l]
As	5.30×10^{-3}	0.34	0.1
B	61.8	5300	230 (海域)
Be	4.28×10^{-3}	0.204	—
Cd	1.72×10^{-3}	0.363	0.1
全 Cr ^{**}	2.09×10^{-2}	2.61	0.5 (Cr ⁶⁺)
F	5.25	411	15 (海域)
Hg	2.48×10^{-4}	0.0197	0.005
Mn	1.74×10^{-2}	1.14	—
Pb	1.21×10^{-2}	1.33	0.1
Se	3.91×10^{-2}	3.58	0.1
V	3.09×10^{-2}	2.44	—

**：Cr の分析値は全クロムであり、排水基準は 6 価クロムに対するもの。#：—の物質は排水基準未設定

1. 4. 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 1-3 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 1-3 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), Chalcopryrite (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 1-4 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 1-4 石炭中の微量物質濃度 [mg/kg-dry]

		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. 4. 4 電気集じん装置および湿式脱硫装置の微量物質除去効果

電気集じん装置や湿式脱硫装置は、本来微量物質を除去することを目的としたものではないが、電気集じん装置は粒子除去機能を有し、湿式脱硫装置はガス吸収機能だけでなく、粒子除去機能も有するため、微量物質の除去にも効果がある。粒子状の微量物質に関しては、微量物質の多くが石炭灰の内部あるいは表面に存在しているため、石炭灰の集じん効率を上げることで、プラントの微量物質の除去率を高めることができる。実際に、電気集じん装置と湿式脱硫装置の組み合わせや、バグフィルタの採用によって石炭灰のほとんどが捕集され、同時に灰中に存在する微量物質の大気への排出も抑制されている。バグフィルタはガス状微量物質の除去にも有効な場合があり、これはフィルタ上に堆積したダスト層を通過する間に、ガス状物質がダストあるいは未燃分に吸着することによる。ただし、湿式脱硫装置は石炭灰の全粒子径にわたって粒子の除去に有効なものではなく、場合によ

っては脱硫吸収液の飛散により、粒子の発生源となる。

一方、水銀、セレン、ホウ素、ハロゲンなどのガスは、ガス状の形態のまま、ほとんどが電気集じん装置を通過する。ガス状の 2 価水銀、セレン、およびホウ素は、いずれも水溶性と考えられ、湿式脱硫装置で除去されている。脱硫排水中のホウ素の除去は、通常の排水処理では困難であり、環境に排出されやすい。イオン交換樹脂を用いたホウ素の除去技術が実用レベルにあるが、極めて高価であり、発電所に限らずホウ素を排出する可能性がある業界からは、より安価なホウ素処理技術が求められている。また、脱硫装置で捕集されたセレンは、吸収液に取り込まれた直後は 4 価のセレンで SeO_3^{2-} の形態をとると考えられるが、吸収液中に存在する酸化性物質によって 6 価に酸化され SeO_4^{2-} となる。6 価セレンは現状の排水処理では除去が困難で、現在実用化されている方法は酸化還元電位制御によるセレン酸化の抑制あるいは大量の金属鉄を用いて 6 価セレンを 4 価あるいは 0 価セレンへ還元し、既設の排水処理装置で除去するものである。後者の場合、多量の汚泥の発生、大きなコスト負担といった問題が生じており、より簡易な方法が望まれている。

ガス状の水銀については、 HgCl_2 のような水溶性のものは湿式脱硫装置に吸収されやすいが、 Hg^0 はほとんど吸収されない。従って、水銀の排出を抑制するには Hg^0 の除去技術が必要であり、水銀排出規制の機運と相まって米国を中心に世界的に開発が進められている。水銀除去技術の開発動向としては、集じん装置のみを備えたプラント向けの活性炭注入技術、湿式脱硫装置を備えたプラントには Hg^0 を水溶性の Hg^{2+} に転換するハロゲン化物の添加技術および水銀の触媒酸化技術などが中心になっている。

我が国の石炭火力発電プラントは、その大半が湿式脱硫装置を備え、微量物質の多くは排脱石膏、汚泥、排水等に移行する。これらの中に含まれる微量物質は規制の対象になるものがあり、その対処については別途検討する必要がある

1. 5 本研究の目的と本論文の構成

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徐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や、排ガス中のガス状微量物質の高精度な測定法がないことなどから、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、石炭中の微量物質の中でも揮発性が高く、また、排ガス中にガス状と石炭灰に含まれる粒子状の形態で存在する水銀、セレンおよびホウ素に着目し、それぞれの物質の微粉炭火力システムにおける挙動の解明を目的とする。

まず、挙動解明に必要な、ガス状水銀の化学形態別連続分析計、排ガス中ガス状ホウ素とガス状セレンの測定法を確立し、それらの測定法を用い、石炭燃焼に伴う揮発特性、排ガス温度低下に伴う石炭灰への移行特性を明らかにした。さらに、特に挙動が複雑なホウ素については、微粉炭火力システムにおける挙動に及ぼす石炭性状の影響を解明した。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論的に説明し、本研究の目的と構成を述べる。

第2章 対象とする微量物質の挙動解明に必要な精度を有している測定方法が確立されていないことから、水銀については、ガス状の化学形態別連続分析計を開発するとともに、燃焼排ガス中のガス状セレンとホウ素を高精度に測定できる方法を確立した。

第3章 対象成分の微粉炭燃焼システムにおける挙動を解明するため、石炭燃焼に伴う石炭からの揮発特性、煙道における石炭灰への移行特性を把握するとともに、ホウ素については、挙動に及ぼす石炭性状の影響を明確にした。

第4章 各章の結言をまとめて総括した。

Literature cited

- 1) BP Statistical Review of World Energy 2011
- 2) OECD/IEA, Coal Information 2011
- 3) Kurose, R., H. Makino, H. Shimada and K. Hikino : “Effect of flow behavior on degradation of de – NO_x catalyst”, *JIE Journal*, 85, 471-474 (2006)
- 4) Kurose, R., T. Michioka, H. Makino and S. Komori : “Effect of Flow Behavior in De-NO_x Catalyst Honeycomb on Adhesion of Particles to the Wall”, *J. Soc. Powder Technol.*, 44, 107-112 (2007)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 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”, 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)
- 10) 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)
- 11) Study of Hazardous Air Pollutant Emissions from Electric Steam Generating Units - Final Report to Congress, Executive Summary, EPA-453/R-98-004a (1998)
- 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、平成元年 5 月
- 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、平成 14 年 11 月
- 15) Davidson, R.M. and L.B. Clarke, "Trace elements in coal," IEAPER/21, IEA Coal Research (1996)

第2章 排ガス中微量物質の測定法の確立

2. 1 緒言

石炭に含まれる水銀、セレンおよびホウ素は揮発性が高く、燃焼に伴い揮発し、煙道内で一部ダストへ付着する。ダストへ付着した水銀、セレンおよびホウ素の大半は集じん装置でダストとともに捕集され、ガス状の水銀、セレンおよびホウ素等は集じん装置を通過し、湿式の脱硫装置でほぼ全量捕集される。日本のほぼ全ての石炭火力発電所には、集じん装置や湿式脱硫装置が設置されているため、煙突からほとんど排出されてはいない^{1) 2)}。しかし、海外では、湿式脱硫装置の普及率が低く、脱硫装置が設置されていない場合、集じん装置を通過したガス状微量物質は煙突から大気へ排出されることになる。このように、燃焼排ガス中でガスと粒子として存在する石炭中の微量物質は、様々な経路から排出され、環境保全性の確保や環境管理等のため、石炭中微量物質の排出実態の把握が重要である。しかし、各箇所からの排出する割合は、石炭性状や排煙処理装置の構成毎によって大きく異なる。さらに、微量物質の排ガス中濃度が極めて低く高精度な測定が困難であることから、微粉炭火力システムにおける微量物質の挙動の十分な解明には至っていない。

燃焼排ガス中のガス状水銀は、0 価水銀(Hg^0)と 2 価水銀(Hg^{2+})という 2 種の化学形態で存在し、その形態によって水溶性や付着性等が違いため、化学形態によって、微粉炭火力システム内での挙動が大きく異なる。また、ガス状水銀は反応性が高く、雰囲気ガスや温度等の影響により短時間でも化学形態が容易に変化しやすい。そのため、水銀の反応性やプロセスからの排出特性の解明には、化学形態別の連続分析が不可欠である。しかし、JIS 法³⁾には化学形態別の測定手法は規定されておらず、世界で唯一確立された化学形態別の分析法である Ontario Hydro 法⁴⁾⁵⁾は、サンプリングに時間を要するため、排ガス温度等のガス条件の変動による短時間の水銀の化学形態変化を把握することはできない。そのため、オン

ラインで連続測定できる水銀の化学形態別分析法の開発が望まれている。

セレンやホウ素については揮発性が高いものの排ガス中ではほぼ全量石炭灰に付着し粒子状として存在するものと考えられており、それらの物質の固体試料中および液体試料中の定量分析法は、国内外で高精度な分析法が規定されている。燃焼排ガス中にはガス状のセレンとホウ素も存在するため、それらの微量物質の詳細な挙動解明にはガス状成分も高精度に測定する必要がある。しかし、ガス状のセレンの測定法は、JIS K0083⁶⁾や EPA method 29 等 ⁷⁾⁸⁾に規定されているが燃焼排ガスへの適用性は明確でなく、また、ガス状のホウ素の測定法については JIS や ISO 等に規定もなされていないので、燃焼排ガス中のガス状のセレンとホウ素の高精度な測定法の開発が望まれている。

そこで、本章では、ガス状水銀の化学形態別の水銀連続計の開発を行い、公定法との精度確認を行った。また、排ガス中のガス状セレン測定については、JIS 等で規定されている測定法の燃焼排ガスへの適用性を検討し、本手法の精度向上に向けた課題の抽出および改善方法を確立した。さらに、排ガス中のガス状ホウ素の測定法については、ガス状ホウ素の測定に使用可能な吸収液を選定するとともに、最適なガス採取条件を明確にし、高精度な測定法を提案した。

2. 2 実験装置

本検討では、ガス状微量物質の濃度が既知であるガスを発生できる装置を製作し、その模擬燃焼排ガスを用いて、最適サンプリング手法の検討や測定法の精度確認等を行った。さらに、石炭燃焼試験炉の燃焼排ガスを用いて、模擬燃焼排ガスを用いて確立した方法の燃焼排ガスへの適用性の検証も実施した。

2. 2. 1 化学形態別ガス状水銀発生装置

水銀の化学形態別の測定法を確立するためには、幅広い濃度範囲の化学形態別の標準ガスが必要であり、米国では、 Hg^0 の標準ガスボンベや浸透膜を用いて Hg^0 と Hg^{2+} を発生させる Permeation tube が販売されている。 Hg^0 の標準ガスボンベは高価であり、減圧弁等への水銀の付着防止策を十分行う必要がある。また、Permeation tube は、発生の濃度が安定するまでに長時間を要し、発生可能な濃度範囲も限られるという問題がある。そこで、Fig. 2-1 に示すような、化学形態別の水銀発生装置を製作した。 Hg^0 の発生には、 Hg^0 の飽和蒸気圧が高いという特性を利用し、金属水銀を入れたガラス瓶を恒温槽により一定温度に保ち、 Hg^0 の飽和ガスを発生させる。その飽和ガスを模擬ガスと混合、希釈することにより設定濃度の Hg^0 ガスを発生させた。本法では、ガラス瓶の温度、発生部のガスおよび模擬排ガスの流量を調製することにより、広い濃度範囲で、 Hg^0 濃度調製が可能となる。一方、 Hg^{2+} の発生には、 HgCl_2 の標準溶液をマイクロシリンジにて模擬排ガス中に注入し、ヒータで加熱、蒸発させ $\text{Hg}^{2+}(\text{HgCl}_2)$ ガスを発生させた。 HgCl_2 標準溶液の濃度、標準溶液の注入量および模擬ガスの流量を調整することにより、目的濃度の Hg^{2+} ガスが発生可能となる。

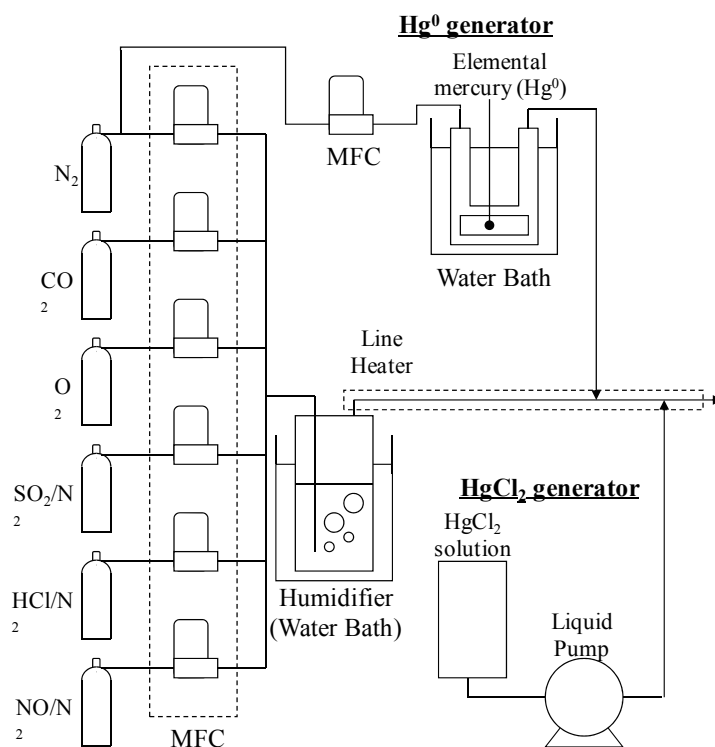


Fig. 2-1 Schematic of mercury speciation generator

2. 2. 2 ガス状セレンおよびホウ素発生装置

ガス状のセレンとホウ素の測定法の精度検証等には、それらの濃度が既知であるガスが必要となる。そこで、まず、対象となる燃焼排ガス中でガスとして存在するセレンとホウ素の化学形態を推定するため、石炭燃焼条件を初期条件として、熱力学平衡計算ソフト (Fact Sage5.5) を用いて熱力学計算を実施した。その結果として、燃焼排ガス中のガス状セレンの化学形態は二酸化セレン (SeO_2) であり、ガス状ホウ素の化学形態はホウ酸 (H_3BO_3) であるという解析結果を得た。しかし、それらの化学形態の標準ガスは存在しない。そこで、本検討では、Fig. 2-2 に示す方法にて、ガス状のセレンとホウ素を発生させた。

実験では、ガス状の SeO_2 や H_3BO_3 を発生させる必要があるので、まず、セレンやホウ素の濃度を調製した SeO_2 や H_3BO_3 の溶液を調製し、ICP 用の噴霧器を用いて 200°C に加熱保温した配管内へ噴霧し、蒸発させ、ガス状の SeO_2 や H_3BO_3 を発生させた。ガス中のガス状

のセレンとホウ素の濃度は、溶液中濃度、噴霧量および希釈ガス量をそれぞれ調整することにより変化させた。模擬ガスと接触する配管やフィルタホルダなどの材質は、ガス状のセレンやホウ素の付着を考慮して、全て石英ガラスと四ふっ化エチレン樹脂とし、150 °Cに加熱保温した。また、本検討での模擬燃焼排ガスの組成は、石炭燃焼排ガスを想定し、O₂ 4%、CO₂ 15 %、H₂O 8 %、NO 200ppm、SO₂ 500 ppm、HCl 10 ppm であり、バランスガスを窒素とし、それぞれの標準ガスボンベからマスフローコントローラを用いて供給した。吸収液の吸収性能や配管への付着試験等では、模擬燃焼排ガスを 2 L/min で発生させ、吸収液へは吸引ポンプにて 1 L/min の吸収量で通ガスした。

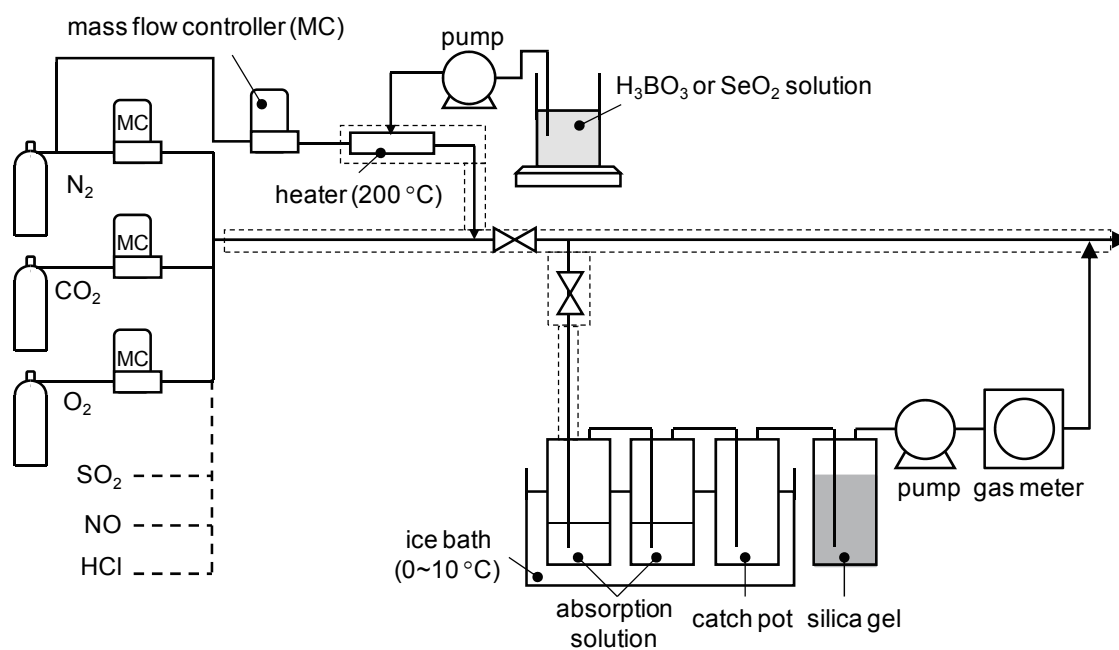


Fig. 2-2 Schematic of the tested apparatus for gaseous selenium and boron sampling

2. 2. 3 石炭燃焼特性実証試験装置

実際の燃焼排ガスを用いた測定法の実験には、Fig. 2-3 に示す石炭燃焼特性実証試験装置⁹⁾の燃焼排ガスを使用した。本試験炉の石炭消費量は 300 kg/h であり、排煙処理装置として、実機微粉炭火力発電所と同様の形式の脱硝装置、電気集じん装置、湿式脱硫装置が設置されている。各排煙処理装置内のガスの滞留時間や煙道の温度履歴は、実機微粉炭火力発電所と同程度に設計されている。石炭の燃焼条件は、火炉内の排ガス滞留時間 4 秒、火炉出口酸素濃度 4 %、2 段燃焼率 30 %で、実機微粉炭ボイラと同等の条件にした。燃焼ガスをを用いた実験では、排ガス温度が 350 °C の脱硝装置入口から燃焼排ガスを採取した。

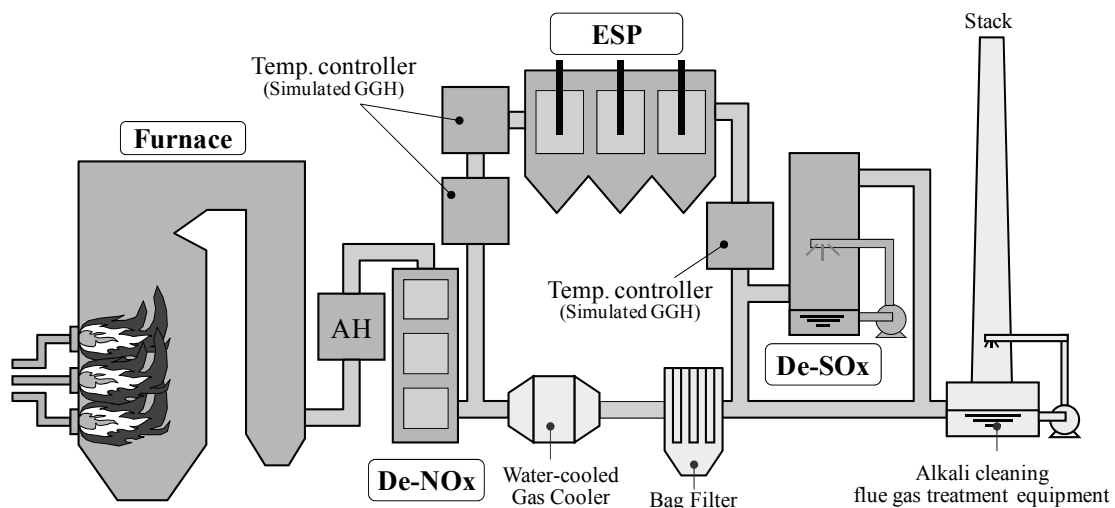


Fig. 2-3 Schematic of the coal combustion test facility for measuring gaseous selenium and gaseous boron in actual combustion gas

2. 2. 4 燃焼排ガス採取装置

石炭燃焼特性実証試験装置からの燃焼排ガスの採取には、Fig. 2-4 に示すガス採取装置を用いた。ガス採取管（プローブ）とフィルタホルダはガス状のセレンとホウ素の付着を考慮して、石英ガラス製とした。ダスト除去部を煙道内に設置し、シリカ製の円筒ろ紙（アドバンテック社製 88RH）を用いて、燃焼排ガス温度でダストを除去した。ダスト除去部出口から吸収剤入口までの配管は、全て四ふっ化エチレン樹脂製とし 130 °C に加熱保温した。

排ガス採取では、ガス吸引ポンプを用いて燃焼排ガスを吸引し、吸収液への通ガス量を 1.2 L/min に調整して、ガス吸引量が 120 L になるまで排ガスを吸引した。

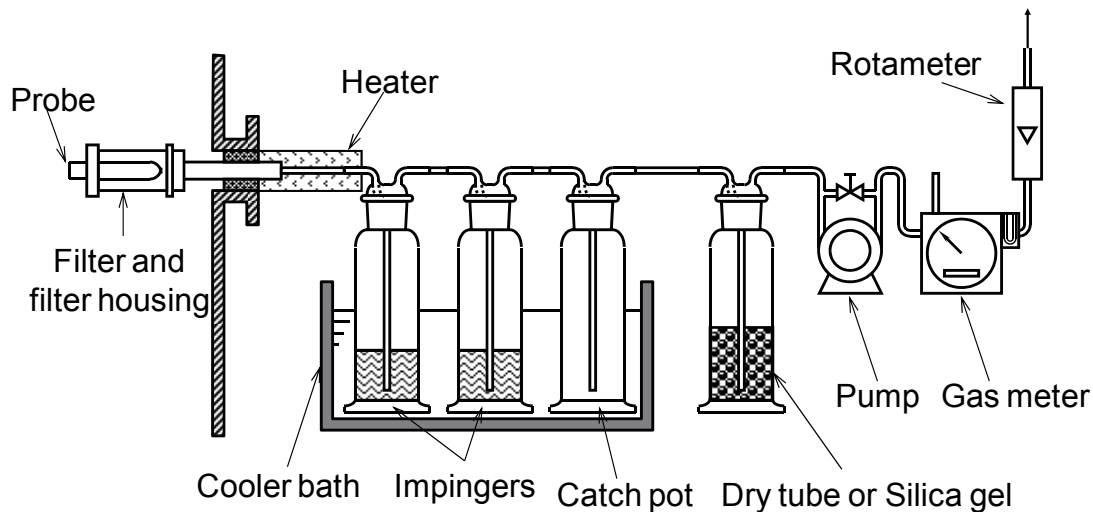


Fig. 2-4 Schematic diagram of the samplingtrain

2. 2. 5 セレンおよびホウ素の定量方法

吸収液中セレンの定量には、誘導結合プラズマ質量分析装置（島津製 ICPM-8500）を用い、定量ポンプによりテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、塩酸および吸収液を連続的に送液し、吸収液中のセレンを水素化して、ICP-MS にてセレンを定量した。一方、燃焼ガスを吸引した後の吸収液中ホウ素の定量は、その定量性を確認した上で、誘導結合プラズマ発光光度分析装置（島津社製 ICP-8100）を用い、ホウ素の発光波長（249.773 nm）で測定し定量した。

2. 3 水銀の化学形態別連続分析計の開発

燃焼排ガス中のガス状水銀は、非水溶性の Hg^0 と水溶性の Hg^{2+} からなるため、その特性を利用し、吸収液を用いて水銀を化学形態別に連続分離分析する湿式化学形態別水銀連続分析計を開発した。

2. 3. 1 測定原理

湿式連続計の概略図を Fig. 2-5 に示す。装置内にサンプルガスを吸引し、気液接触反応管において Hg^{2+} 吸収液と接触させ、サンプルガス中の水溶性 Hg^{2+} を水溶液へ吸収させる。気液分離部を通過したガスを、水分および原子吸光に対する妨害成分である SO_2 , NO_x , HCl 等を除去した後、冷原子吸光装置に送り Hg^0 を連続測定する。なお、妨害成分の除去には水酸化カリウム溶液(KOH)を用いた。一方、 Hg^{2+} を吸収した水溶液を他の気液接触反応管に送り、空気と還元剤を気液接触させ、 Hg^{2+} を非水溶性の Hg^0 に還元しガス相に移行させる。その後、気液分離部にて分離したガスを、水分および妨害成分を除去した後、冷原子吸光装置に導き Hg^{2+} を連続測定する。この2つのプロセスを同時に行うことにより、化学形態別の連続分析が可能となる。各除湿管に溜まった廃液はドレインバルブが定期的に切り替わり、排水ポンプによって廃液タンクに溜められる。廃液量は、吸収液、還元液を含め一日当たり 3 L 程度である。

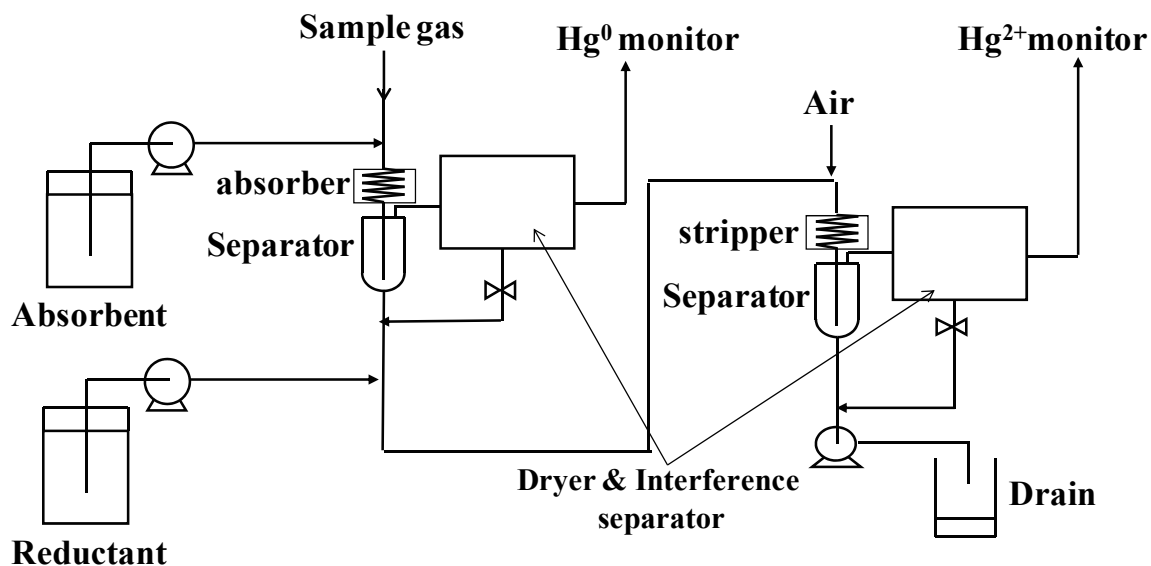


Fig. 2-5 System configuration of wet mercury speciation continuous emission monitor

2. 3. 2 吸収液の選定

本方式の Hg^{2+} の吸収液として、水、硝酸、硝酸酸性過酸化水素水、および塩化カリウム (KCl) 溶液の適用性を検討した。水は取り扱いが容易であるものの、還元液である SnCl と反応し固体の水酸化スズ ($\text{Sn}(\text{OH})_2$) を生成させ配管を閉塞させた。硝酸は Hg^{2+} の吸収性が高いものの少量の Hg^0 が吸収されるため³⁾、 Hg^{2+} の濃度が高く測定された。また、硝酸酸性の過酸化水素水は、米国で提案された EPA method 29⁷⁾ の Hg^{2+} 用の吸収液であるが、酸化作用が高いため、本方式へ適用した際、還元剤である SnCl_2 を酸化し、 Hg^{2+} の Hg^0 への還元を妨害して、 Hg^{2+} が検出されなくなる問題が生じた。一方、KCl 溶液では、Ontario Hydro 法で用いられている Hg^{2+} の吸収液であり、 Hg^0 の吸収もなく、還元液とも反応しないため、 Hg^{2+} の吸収液としては、KCl 溶液が最適であると考えることができる。

2. 3. 3 分析精度および測定濃度範囲

廃棄物や化石燃料の各種燃焼プロセスにおける排ガス中の水銀濃度は、燃焼施設により大きく異なるが、石炭中水銀濃度の典型値が 0.1 mg/kg であり、燃焼に伴い全量がガスへ揮発した場合の排ガス中濃度は $10 \text{ }\mu\text{g/m}^3_{\text{N}}$ 程度となる。また、煙突排ガス中のガス状水銀濃度は $1 \text{ }\mu\text{g/m}^3_{\text{N}}$ 程度であることから、燃焼排ガス中の水銀を測定するためには、 $0.5 \text{ }\mu\text{g/m}^3_{\text{N}}$ 程度の測定を可能にする必要がある。そこで、窒素雰囲気にて $0.3 \sim 40 \text{ }\mu\text{g/m}^3_{\text{N}}$ の範囲で各化学形態の標準ガスを供給し、化学形態別連続分析装置で測定された分析値との比較から精度および測定濃度範囲の評価を行った。その結果、Fig. 2-6 に示す様に、供給水銀濃度と測定濃度は良好な一致を示しており、 Hg^0 、 Hg^{2+} それぞれの分析誤差は、低濃度の場合でも供給濃度に対して 5 %程度になっている。本結果より、本分析装置が、 Hg^0 、 Hg^{2+} それぞれの化学形態ごとに $0.3 \sim 40 \text{ }\mu\text{g/m}^3_{\text{N}}$ の測定範囲で精度良く分析でき、燃焼排ガス中の水銀の測定に十分適用可能な分析精度および測定濃度範囲を有しているといえる。

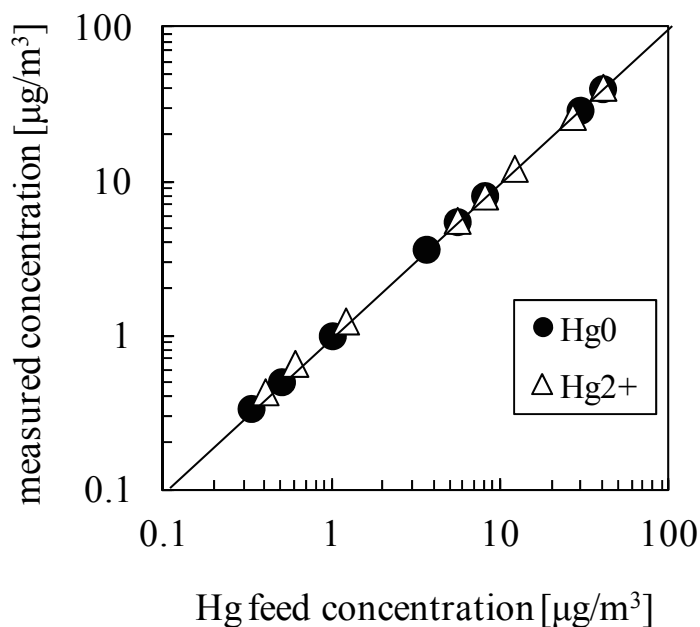


Fig. 2-6 Accuracy of measurement of the wet type CEM

つぎに、 Hg^0 の標準ガスの濃度を $8 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ から $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ へ、 Hg^{2+} を $12 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ から $5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ へ変化させ、水銀濃度の変化に対する時間応答性を評価した。その結果を Fig. 2-7 に示す。 Hg^0 はガスのまま分析計に導入されるため、供給濃度変化後、直ちに測定濃度も変化している。また、 Hg^{2+} の測定では、 Hg^{2+} の水溶液への吸収、その吸収液の気液接触部への輸送ならびに Hg^0 への還元に時間を要するため、 Hg^0 に比べ応答時間は若干長くなっている。しかし、 Hg^0 の測定からの遅れは 30 秒程度であり、本分析装置が、短時間の水銀の化学形態変化を分析するための有効な手段であると判断できる。

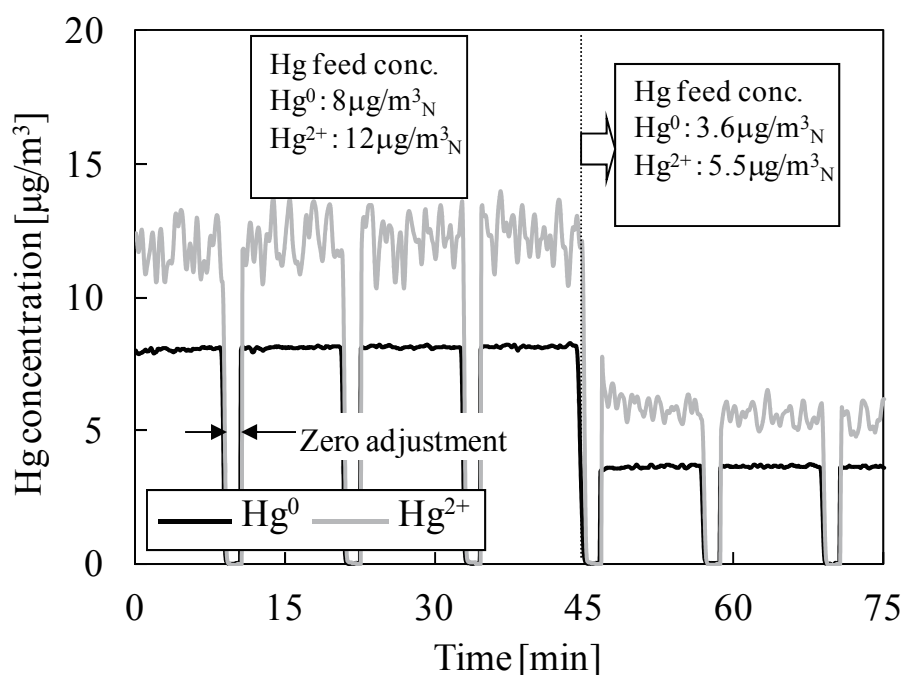


Fig. 2-7 Result of measurements using the CEM in combustion flue gas

2. 3. 4 燃焼排ガスへの適用

実燃焼排ガス中水銀濃度測定に本連続計を用い、燃焼排ガスへの本連続計の適用性ならびに精度を評価した。本連続計と公定法（JIS 法⁴⁾や Ontario-Hydro 法⁵⁾）の測定値を比較した結果を Fig. 2-8 に示す。本図より、模擬燃焼排ガスおよび実燃焼排ガスの測定に関して、本連続計で測定した Hg^0 と Hg^{2+} 共に、 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ から $10 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 程度まで公定法と良好な一致を示しており、本連続計が JIS 法や Ontario-Hydro 法と同等の精度で連続測定が可能である。

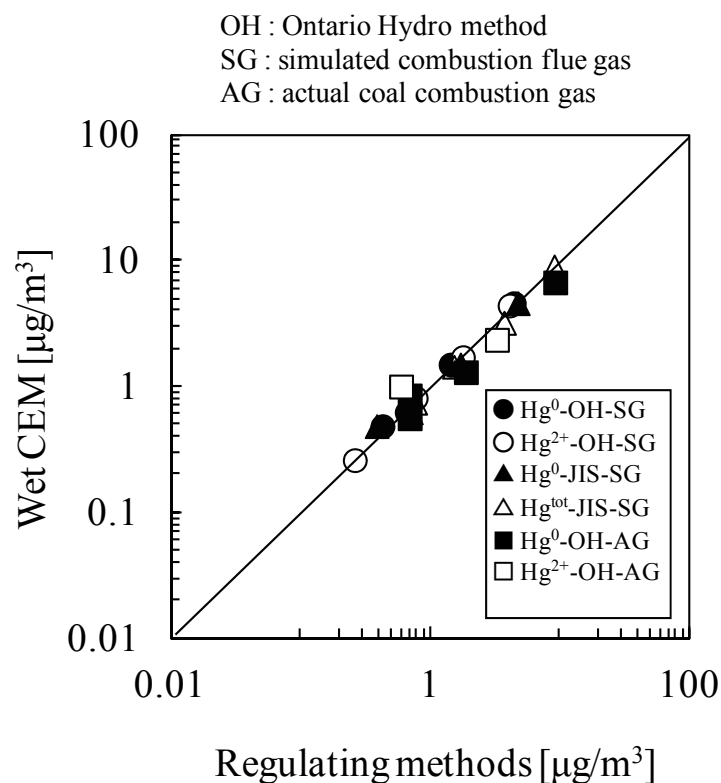


Fig. 2-8 Accuracy of measurement of the wet type CEM

2. 4 燃焼排ガス中におけるガス状セレンの測定法の確立

2. 4. 1 ガス状セレンの公定法の燃焼排ガスへの適用性評価

ガス状セレン測定として JIS 等に規定されている方法の燃焼排ガスへの適用性を検討した。本検討では、JIS や EPA method29 にガス状セレン測定時の吸収液として規定されている 4 種類の吸収液（硝酸⁶⁾、硝酸酸性の過酸化水素水⁷⁾⁸⁾、硫酸酸性過マンガン酸カリウム⁷⁾、臭素飽和臭化水素酸溶⁶⁾）を用いて、石炭燃焼特性実証試験装置の排ガス温度が 350 °C の脱硝装置入口の燃焼排ガス中のガス状セレン濃度を測定した。本試験に用いた主な石炭性状を Table 2-1 に示す。ガス状セレンを採取する際、石炭燃焼特性実証試験装置の脱硝入口の同じ採取孔にて、排ガス中ダストを JIS Z8808 の等速吸引にて採取しダスト中のセレンを定量したところ、捕集されたダストからセレンは検出されず、セレンは脱硝装置入口では全量ガスとして存在していることがわかった。そこで、石炭に含有して火炉へ流入するセレン量と各吸収液を用いて測定したガス状セレン濃度から、測定箇所までの物質収支を求めた。

Table 2-1 Properties of coal tested

		Coal A	Coal B
Ash	wt%	10.7	12.3
Fixed carbon	wt%	56.2	53.6
Volatile matter	wt%	33.1	34.1
Sulfur	wt%	0.37	0.81
SiO ₂	wt%	57.3	67.7
Al ₂ O ₃	wt%	25.8	19.4
Fe ₂ O ₃	wt%	5.50	3.49
CaO	wt%	1.52	1.05
Se	mg/kg	0.26	0.34
B	mg/kg	34	22

各吸収液を用い測定した値を用いて算出したセレンの物質収支は、Fig. 2-9 に示すように、硝酸酸性の過酸化水素水で他の吸収液に比べて高くなるものの、いずれの吸収液でも、物質収支が 25～50 %と低く、ガス状セレンの公定法では燃焼排ガス中ガス状セレンの測定に対しては十分な精度が得られないといえる。

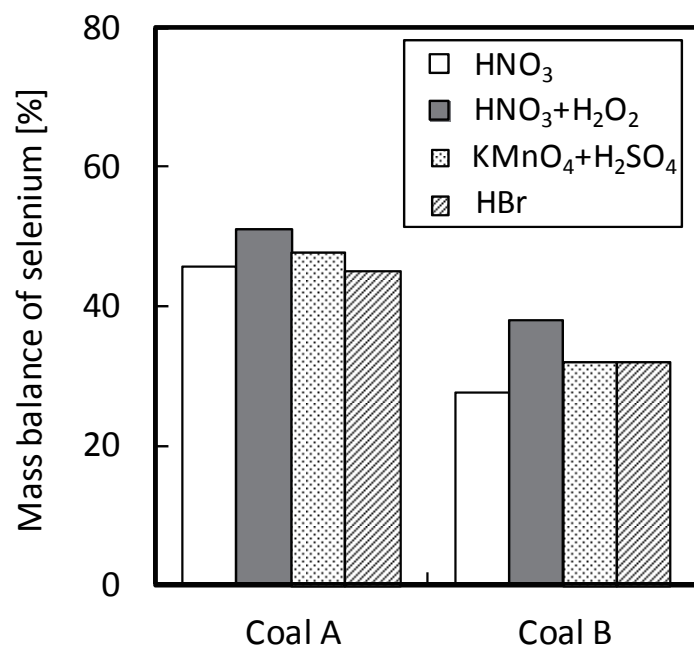


Fig. 2-9 Mass balance of selenium of the four absorption solutions in the coal combustion flue facility

2. 4. 2 排ガス中ガス状セレン測定の課題抽出

排ガス中ガス状セレン測定法の精度が十分でない原因として、妨害成分による吸収液中濃度定量時の精度低下、ガス状セレンに対する吸収液の吸収性能の低下およびガス採取配管等への付着による損失が考えられる。これらの影響を把握するため、各項目について詳細に検討した。

(1) 吸収液中濃度の定量における精度評価

吸収液中のセレンの定量に使用している水素化物発生 ICP-MS に対する吸収液中妨害成分の影響を検討するため、燃焼排ガスを吸引した後の吸収液に、吸収液中セレン濃度が 5、10 $\mu\text{g-Se/L}$ 増加する SeO_2 の溶液を添加し、セレン溶液添加後の吸収液を水素化物発生 ICP-MS にて定量した。分析値の増加濃度と添加したセレン濃度を比較した結果、Fig. 2-10 に示すように、いずれの吸収液の結果でも、分析値の増加濃度とセレンの添加濃度は良好な一致を示し、水素化物発生 ICP-MS は、妨害成分の影響なく、燃焼排ガス吸引後の吸収液中のセレンの定量に使用できると判断できる。

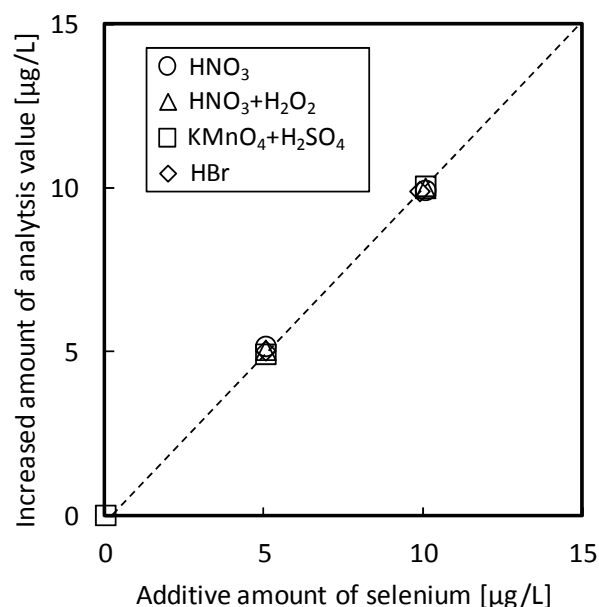


Fig. 2-10 Accuracy of ICP-MS for analyzing selenium in absorption solutions

(2) ガス状セレンに対する吸収液の吸収性能

石炭燃焼特性実証試験装置の脱硝装置入口から 350 °C の燃焼排ガスを採取し、ガス吸引ポンプを用いて燃焼排ガスを吸引し、吸収液への通ガス量を 1.2 L/min に調整して、ガス吸引量が 120 L となるまで排ガスを吸引した。吸収液のガス状セレンに対する吸収性能を検討するため、2 本連結したそれぞれの吸収液中のセレン濃度を定量した。さらに、セレンが燃焼排ガス中やガス採取装置内で超微粒子になり吸収液を通過する可能性があるため、吸収液の後流に孔径 0.2 μm のメンブランフィルターを設置し、通ガス後のフィルタ中セレンの定量も行った。その結果、排ガス中ガス状セレンの測定値は 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、石炭中セレン濃度からの計算値の 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に比べ低い値であったが、セレンは 1 本目の吸収液からのみ検出され、2 本目の吸収液や、吸収液出口のフィルタからは検出されなかった。このことより、各吸収液はガス状セレンを測定するための十分な吸収性能を有しており、超微粒子として吸収液を通過していないことが判明した。

(3) ガス状セレンのガス採取配管等への付着

ガス状セレンがガス採取時にガス採取配管等へ付着する可能性を検討するため、ガス採取後のガス採取管等に残留するセレンを定量した。本検討では、ガス状セレンの吸収液に硝酸酸性の過酸化水素水を用い、石炭燃焼特性実証試験装置の脱硝装置入口から 350°C の燃焼排ガスを 1.2 L/min の通ガス量で約 120 L 採取した。排ガス採取後の配管を吸収液で洗浄し、吸収液と洗浄液中のセレンを水素化物発生 ICP-MS にて定量した。さらに、吸収液上流配管へのセレンの付着を定量するため、ガス採取後の配管を吸収液として使用した硝酸酸性の過酸化水素水で洗浄した。その洗浄後の配管に残留するセレンを、固体中セレンの分析方法¹⁰⁾を参考に以下の方法で定量した。

(a) 洗浄後配管を 5 cm 程度に切断し、四ふっ化エチレン樹脂製の容器に入れる。

(b) 容器に硝酸 6 mL、ふっ化水素酸 10 mL、硫酸 1mL を添加する。全ての配管が浸

るまで各試薬を同じ割合で加える。

(c) 約 110℃で硫酸白煙が出るまで加熱し、硝酸とふっ化水素酸を揮発させる。

(d) 加熱後の試料に塩酸を加え還元処理し、塩酸にて 250 mL に定容する。

(e) 調製した試料中セレンを水素化 ICP-MS 法にて定量する。

検出された全セレン量に対する、吸収液、配管の洗浄液および洗浄後配管からそれぞれ検出されたセレン量の割合（検出割合）を Fig. 2-11 に示す。本図より、JIS 等の公定法⁶⁾⁷⁾⁸⁾でセレンを定量する吸収液と、配管洗浄液に加え吸収液で洗浄した後の配管からもセレンが全検出セレン量の約 24 %検出された。これは、排ガス採取時にセレンが吸収液での洗浄では回収できないほど強固に配管へ付着していることを意味している。また、同様な検討を石炭性状が異なる 6 炭種を燃焼させて行い、各試験にて吸収液で洗浄した後の配管に残留するセレンの割合を分析した。その結果、洗浄後の配管に残留するセレンの割合は Fig. 2-12 に示すように、試験毎で 2.4 から 57 %と大きく異なっていることがわかり、ガス採取時のガス状セレンの配管への付着は石炭性状により大きく変化するといえる。

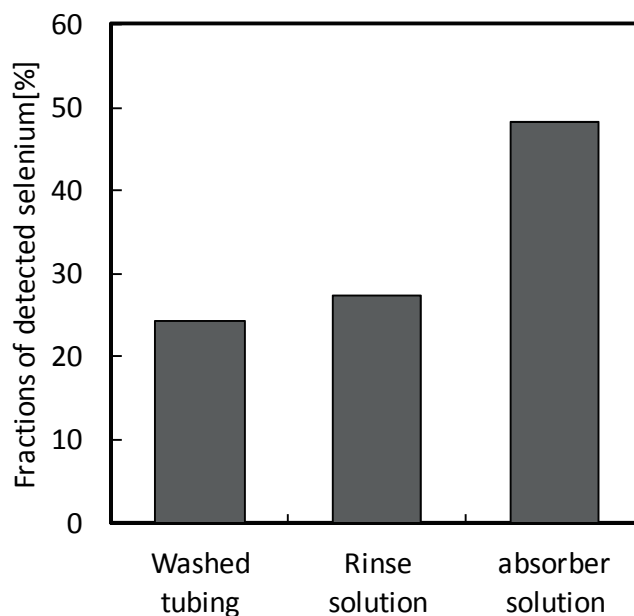


Fig. 2-11 Fractions of detected selenium on tubing and in absorption solution in a combustion flue gas

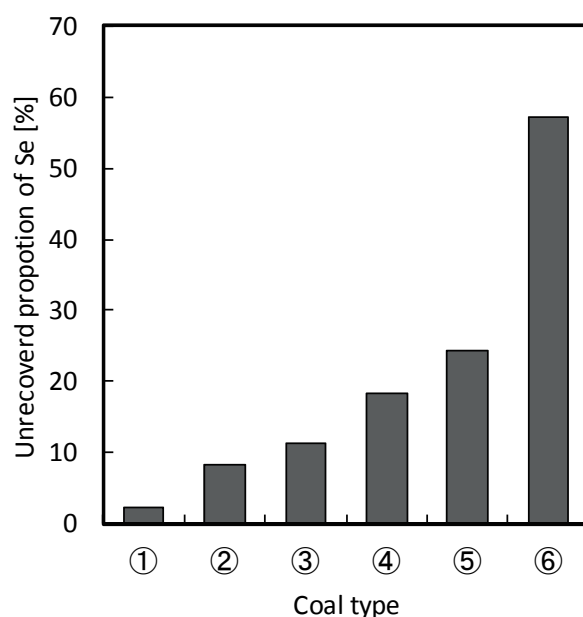


Fig. 2-12 Unrecovered proportion of selenium on tubing

つぎに、硝酸酸性の過酸化水素水をガス状セレンの吸収液に用い、石炭燃焼特性実証試験装置の脱硝装置入口から性状が異なる 4 炭種燃焼時の燃焼排ガスを採取し、排ガス中のガス状セレンの濃度を測定した。ガス状セレン採取後の配管は、先の検討同様、吸収液で洗浄し、配管へ残留するセレンを固体中セレンの分析方法にて定量した。石炭中セレン濃度と石炭供給量から計算される火炉への供給セレン量に対する脱硝装置入口で測定した排ガス中のセレン量の割合（セレンの物質収支）を算出し、測定精度に及ぼす配管付着セレンの影響を検討した。その結果を Fig. 2-13 に示す。配管へ付着したセレンを定量しない場合のセレンの物質収支が、Fig.2-9 で示したように 25 から 50 %であったことに対して、付着セレンを加えることによりセレンの物質収支がほぼ 100 %まで改善した。これまでの結果から、セレン測定法の精度が十分でない原因は、吸収液上流のサンプリング管へのガス状セレンの付着であることが明らかとなった。従って、排ガス中セレンの測定精度の向上には、排ガス採取時に配管へ付着するセレンの定量が必要であり、ガス状セレンの配管への付着機構を明確にすると共に、付着セレンの回収方法等の検討が重要であるといえる。

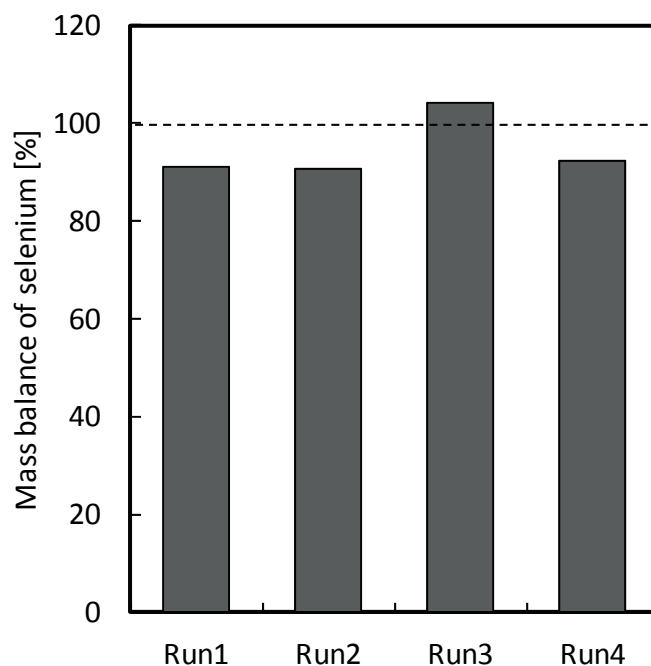


Fig. 2-13 Mass balance of selenium in the coal combustion facility

2. 4. 3 ガス状セレンの配管への付着特性

ガス状セレンの付着特性に及ぼす他のガス組成の影響を検討するため、ガス状セレン発生装置にてガス状のセレンを $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 発生させ、窒素と模擬燃焼排ガス組成のガス雰囲気中でガス状セレンを測定した。本検討では、吸収液として硝酸酸性の過酸化水素水を用いた。吸収液と洗浄液中のセレンを定量すると共に、洗浄後配管に残留するセレンも固体中セレン分析方法にて定量している。回収された全セレン量に対する吸収液と洗浄液で回収されたセレン量と洗浄後配管に残留するセレン量の割合（セレン検出率）を Fig. 2-14 に示す。本図より、窒素雰囲気での測定濃度は $47.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （回収率:94.6%）であり、模擬燃焼ガス雰囲気では $42.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （回収率：85.2%）になっている。窒素雰囲気では、洗浄後配管中からセレンはほとんど検出されていないが、模擬燃焼排ガス雰囲気では供給したセレン量の約 14 % が洗浄後配管から検出されており、ガス状セレンの配管への付着にはガス組成が影響するといえる。

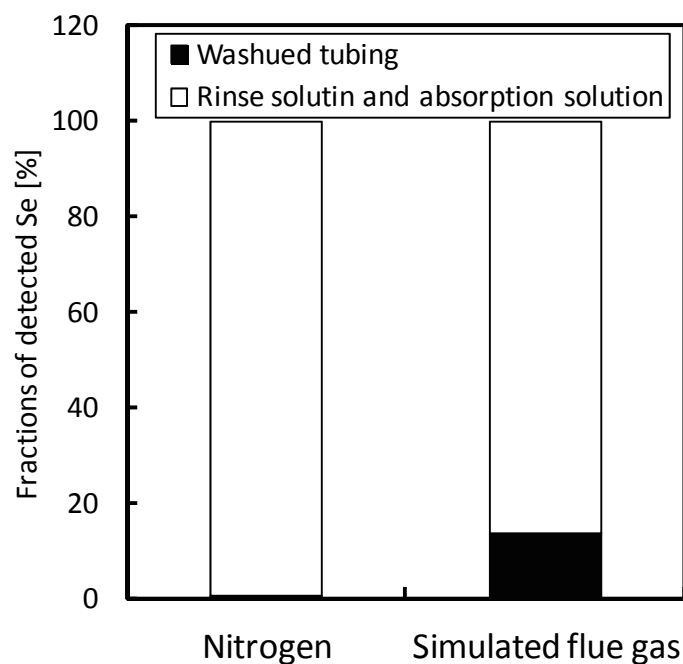


Fig. 2-14 Effect of gas composition on fractions of unrecovered selenium

つぎに、石炭燃焼特性実証試験装置において、脱硝装置入口の排ガス温度が 350℃の排ガスを、Fig. 2-15 に示すサンプリング装置にて採取した。本試験では、ガス状セレンの付着箇所を検討するため、排ガス採取後に吸収液にて洗浄した配管を、ダスト除去後から吸収液入口までの配管（Tubing 1）と吸収瓶内管（Tubing 2）に分け、それぞれに残留しているセレンを固体中セレン分析方法にて定量した。また、ガス状セレンの配管への付着特性に及ぼす配管温度の影響を検討するため、Tubing 1 の保温温度を 130℃と 210℃の 2 条件で排ガスを採取した。検出された全セレン量に対する Tubing 1、Tubing 2 および吸収液と配管洗浄液から検出されたセレン量の割合を Fig. 2-16 に示す。本図より、Tubing 1 の温度が 130℃の場合、Tubing 1 と Tubing 2 からセレンが検出され、210℃の場合、Tubing 2 からセレンは検出されるものの、Tubing 1 からはほとんど検出されていない。すなわち、配管温度を 210℃に加熱した場合、ガス状セレンの配管への付着は生じないことを意味している。しかし、

吸収液は、ガス状セレン吸収性能を維持するため氷水等で冷却する必要があり、Tubing 1 の温度が 210 °C の場合でも、Tubing 2 ではその温度は低くなり、Tubing 1 の温度に依らず、ガス状セレンは Tubing 2 へ付着するものと判断できる。

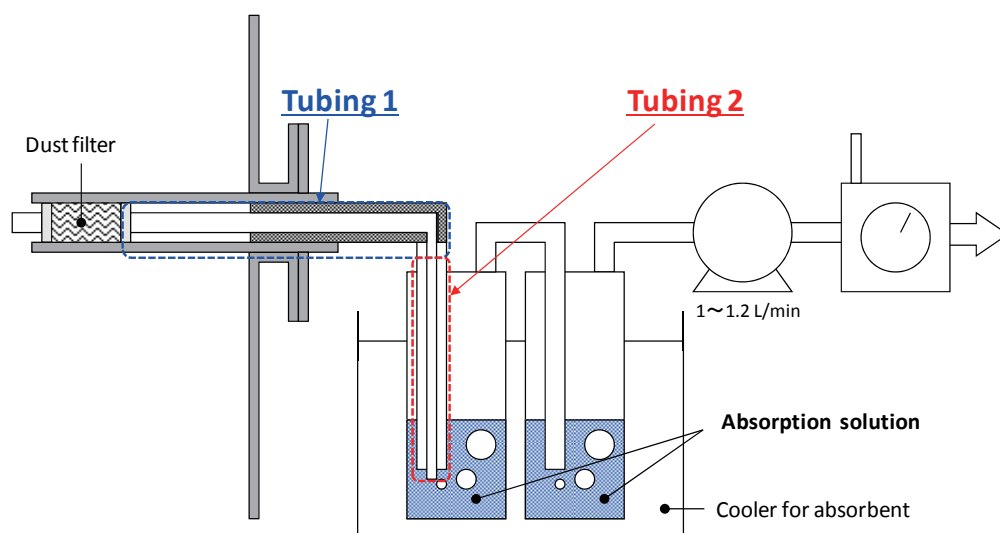


Fig. 2-15 Sampling system of gaseous selenium

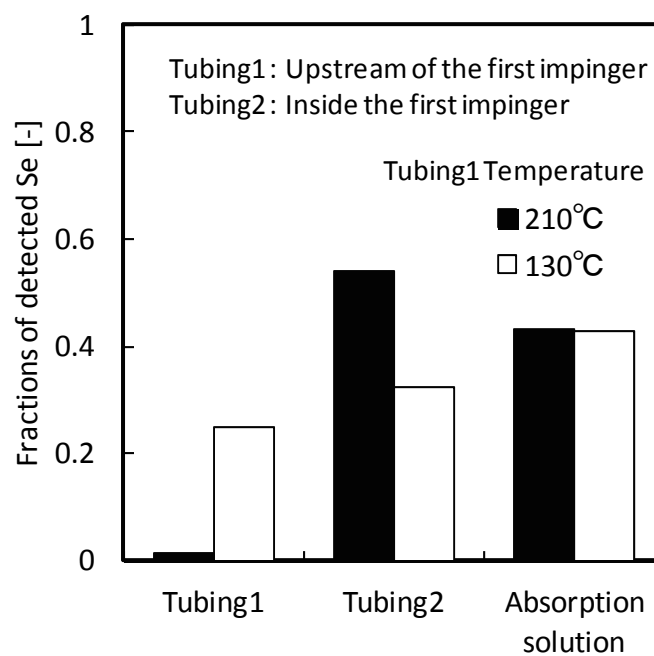


Fig. 2-16 Fractions of detected selenium on tubing and absorption solution in a coal combustion flue gas

2. 4. 4 配管へのセレン付着機構の解明

(1) 配管付着セレンの化学形態

排ガス採取時に配管内に強固に付着するセレンの化学形態を把握するため、ガス状セレンを含む模擬燃焼排ガスと石炭燃焼特性実証試験装置の燃焼排ガスを採取し、吸収液での洗浄後に配管へ残留しているセレンの化学形態を、SPring-8 の BL16 B2 における蛍光 XAFS (X 線吸収微細構造: X-ray absorption fine structure) 測定¹¹⁾により評価した。

模擬燃焼排ガスの採取では、ガス状セレン発生装置を用いて、ガス状セレンを $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 発生させ、雰囲気ガスを模擬燃焼排ガス組成とし、通ガス量 $1.2 \text{ L}/\text{min}$ で吸収液 (硝酸酸性過酸化水素水) へ 5 時間通ガスした。また、燃焼排ガスの採取では、石炭燃焼特性実証試験装置の脱硝装置入口にて、通ガス量 $1.2 \text{ L}/\text{min}$ で 3 時間通ガスした。各試験のガス採取後に吸収液にて洗浄した後の配管を XAFS 測定の試料とした。セレンの吸収端は、セレンの酸化数が大きいほど高エネルギー側にシフトすることが知られており¹¹⁾、標準物質の測定結果との比較により、配管へ付着したセレンの酸化数を分析した。セレンの標準物質として、0 価のセレン (Se)、4 価の二酸化セレン (SeO_2) および 6 価のセレン酸ナトリウム (Na_2SeO_4) を採用した。洗浄後の配管中セレンとセレンの標準物質の吸収端近傍の XANES スペクトルを Fig. 2-17 に示す。洗浄後の配管中セレンの吸収スペクトルは、模擬燃焼排ガスおよび石炭燃焼排ガスでの試料によらず、0 価のセレンのスペクトルと良く一致しており、配管内に残留するセレンは 0 価のセレンであると判断できる。燃焼排ガス中セレンの化学形態は 4 価の二酸化セレン (SeO_2) であり、排ガス採取時にセレンの一部は配管内で 0 価のセレンに還元され、付着していることになる。

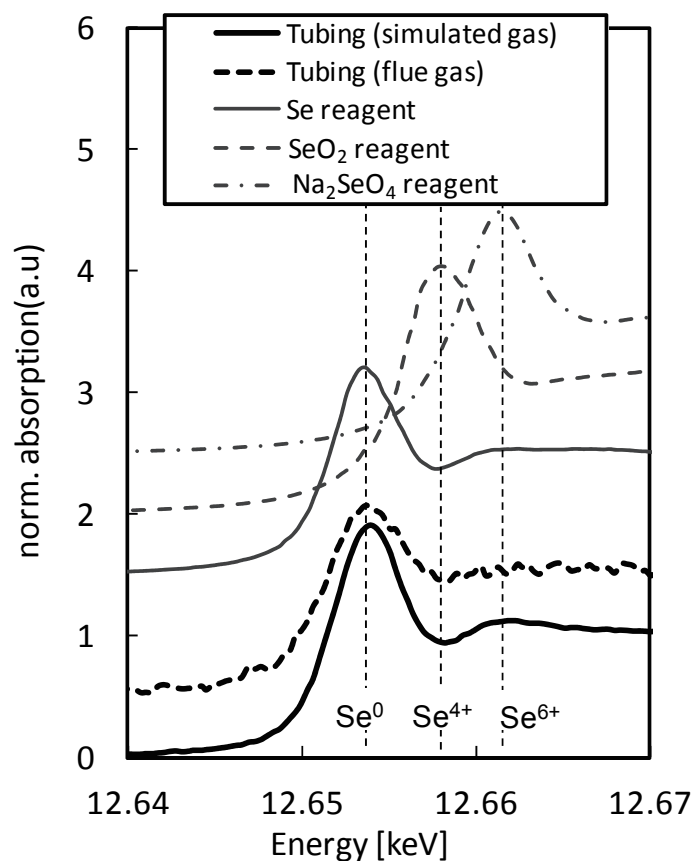


Fig. 2-17 XANES spectra of selenium in tubing and standard reagents

(2) ガス状セレンの還元機構

金属セレンの生産工程では、原料を約 700℃で焙焼し、揮発した二酸化セレン (SeO_2) を水に溶解させ亜セレン酸溶液とする。これを亜硫酸ガス (SO_2) に通じてセレンを還元し金属セレンを得ている¹²⁾。このことから、ガス状セレンの還元には、ガス中の水分と SO_2 が影響するものと推測できる。そこで、ガス状セレンを 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 含む模擬燃焼排ガス中の水分濃度を 0%と 8%、 SO_2 の濃度を 0、100、500、1000 ppm で変化させ、各条件のガスを採取した。ガス採取後、配管に付着している 4 価のセレンを吸収液で回収し、洗浄後配管に残留する 0 価のセレンを固体中セレン分析方法にて定量した。ここで、水分を含まない条件のガス状セレンは、約 70℃に保温した四ふっ化エチレン樹脂製の容器に固体の SeO_2 を入

れ、窒素ガスを通ガスして SeO_2 の飽和蒸気を発生させた。各ガス条件での、吸収液、洗浄液および配管残留のセレンの割合を Fig. 2-18 に示す。

模擬燃焼排ガス中に水分と SO_2 共に含まない場合、ガス状セレンの配管への付着は見られず、ほぼ全量吸収液で回収されている。排ガス中に SO_2 のみを添加した場合、大半が吸収液で回収されるものの、吸収液で濡れた配管内で一部 0 価のセレンが検出されている。 SO_2 を添加せず水分のみを添加した場合、約 30 %のセレンが吸収瓶内管へ付着するが、セレンの還元は見られず、吸収液での洗浄によりほぼ全量回収可能である。水分と SO_2 が共存する場合、 SO_2 濃度の増加に伴い 0 価のセレンの割合が高くなるといえる。これらの結果より、ガス状セレンは、配管内で凝縮した水分中に取り込まれ付着し、ガス中の SO_2 により 0 価のセレンに還元され付着したと判断できる。

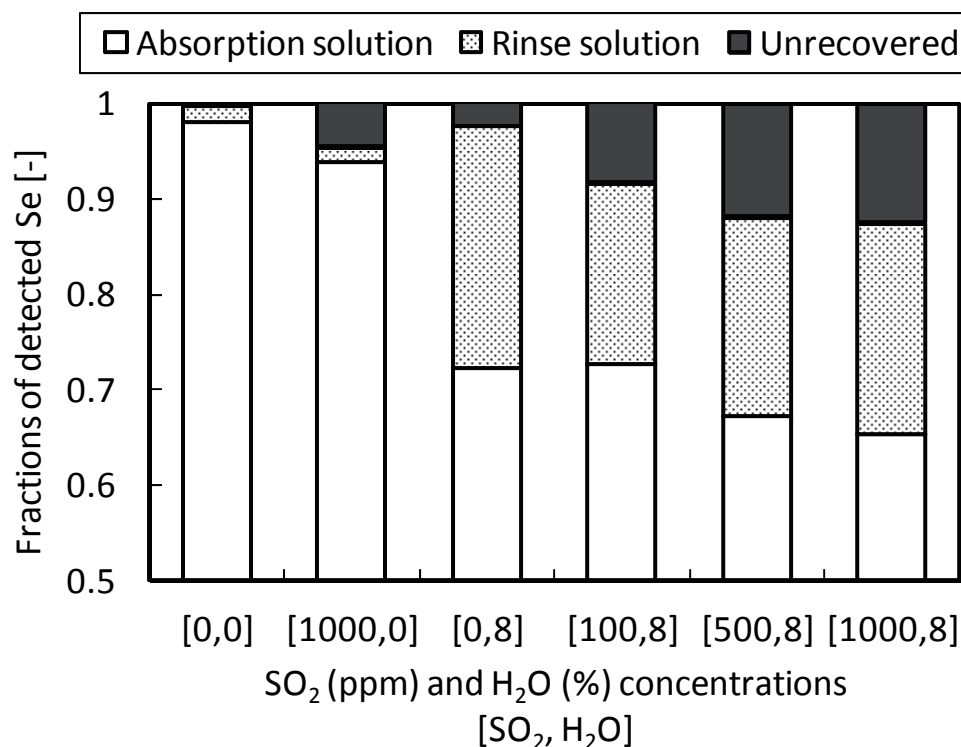


Fig. 2-18 Fractions of detected selenium at difference SO_2 and steam concentration in a simulated flue gas

2. 4. 5 配管付着セレンの回収法の検討

実際に石炭火力発電所等で測定する際、付着セレンの回収が必要な配管の長さが 10 m 程度となる場合がある。そのため、配管へ付着した 0 価のセレンの定量に、配管を細かく切断してふっ化水素酸等を用いてセレンを抽出して固体中セレンの分析方法を使用することは困難である。また、温硝酸は 0 価のセレンを溶解するが¹²⁾、採取後配管に残留する 0 価のセレンを全量回収するためには、配管を適当な長さに切断し、沸騰した硝酸に 1 時間程度漬け込む必要があり、配管に付着した 0 価のセレンの洗浄液としては適さない。そのため、本検討では、配管へ付着した非水溶性の 0 価のセレンを水溶性の 4 価や 6 価に酸化し、洗浄液へ溶解させる方法を検討した。0 価のセレンを酸化、回収する溶液としては、強い酸化力を有している硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$) を選定した。まず、0 価のセレンの $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ への溶解性を検証するため、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ の硫酸濃度を 1.8 mol/L と一定とし、過マンガン酸カリウム濃度 3 g/L と 50 g/L の 2 条件の溶液に、0 価のセレンを加えて飽和セレン濃度を測定し、溶解度を求めた。その結果を Table 2-2 に示す。本表より、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ の 0 価のセレンの溶解度は、過マンガン酸カリウム濃度が 3 g/L と 50 g/L の場合で、それぞれ 0.77 $\mu\text{g/mL}$ と 1.97 $\mu\text{g/mL}$ になっており、過マンガン酸カリウム濃度が高いほど 0 価セレンの溶解度が高くなることがわかる。これまでの検討で、排ガス採取時に配管へ付着する 0 価のセレンの量は 1 μg 未満であり、配管の洗浄には約 40 mL の洗浄液を使用していることから、過マンガン酸カリウム濃度が 3 g/L の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ でも配管に付着した 0 価のセレンを十分回収できる溶解度を有しているといえる。

Table 2-2 Selenium solubility of H₂SO₄/KMnO₄

		Selenium concentration ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
KMnO ₄ (3 g/L) + H ₂ SO ₄	Experimental 1	0.80
	Experimental 2	0.73
KMnO ₄ (50 g/L) + H ₂ SO ₄	Experimental 1	2.05
	Experimental 2	1.88

硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液による付着セレン回収法のガス状セレン測定法への適用性を検討するため、石炭燃焼排ガスを、2 台の排ガスサンプリング装置にて同時に採取し、一方のガス採取後の配管を水にて洗浄した後、さらに吸収液（硝酸酸性過酸化水素水）で洗浄した（Recovery method 1）。他方の配管は、過マンガン酸カリウム濃度が 3 g/L の H₂SO₄/KMnO₄ にて洗浄した（Recovery method 2）。各回収法で洗浄した後の配管は温硝酸を用い配管へ残留するセレンを抽出し、ICP-MS にて定量した。各溶液から検出されたセレンの割合（セレン検出率）を Fig. 2-19 に示す。本図より、ガス採取後配管の洗浄によって回収されるセレン量は、Recovery method 1 に比べて Recovery method 2 の方が多くなっており、H₂SO₄/KMnO₄ による洗浄で、水や吸収液では回収できないセレンが回収できるといえる。しかし、H₂SO₄/KMnO₄ で洗浄した後の配管からも若干のセレンが検出されている。H₂SO₄/KMnO₄ 中の過マンガン酸カリウム濃度が高いほど 0 価のセレンの溶解度が高くなることから、過マンガン酸カリウム濃度を 10 g/L とし、燃焼排ガスと模擬燃焼排ガスを採取した後の配管を洗浄したところ、洗浄後の配管からセレンは検出されなかった。このことから、過マンガン酸カリウム濃度が 10 g/L の H₂SO₄/KMnO₄ での洗浄により、排ガス採取時に配管へ付着するセレンがほぼ全量回収できる。

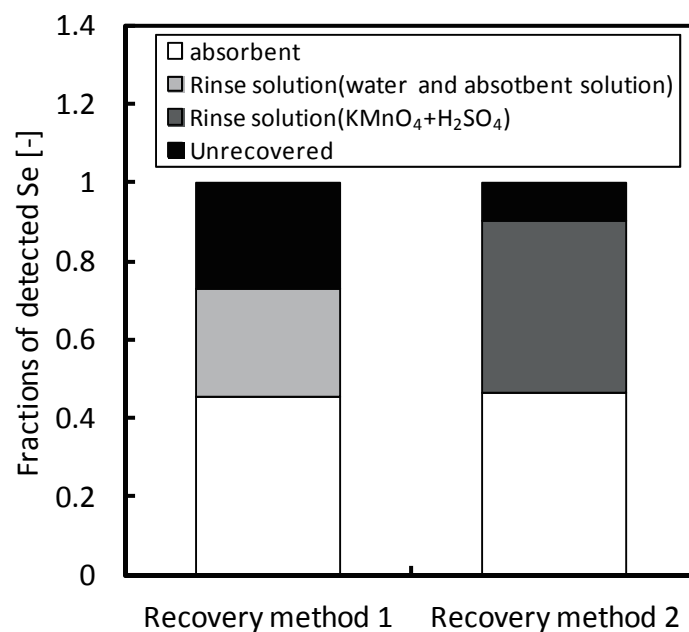


Fig. 2-19 Comparison of fractions of detected selenium of two rinse solutions

2. 4. 6 燃焼排ガス中のガス状セレン測定法の燃焼ガスへの適用性

測定法の精度確認や燃焼排ガスへの適用性を検討するため、JIS¹³⁾に準じ、本検討にて確立した方法の測定の不確かさを調査した。燃焼排ガス試験における測定法の不確かさ評価として、性状の異なる2炭種燃焼時に、2台の同一の測定装置を用いた測定を、排ガス温度が210℃の温度調節器出口にて3回行い、2台の測定値の差より、Eq. (2.1)にて標準不確かさ(S_D)を求めた。その結果をTable 2-3に示す。

$$s_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_{1,i} - c_{2,i})^2}{2n}} \quad (2.1)$$

ここで、 $C_{1,i}$: 1番目の測定装置の*i*番目の濃度値、 $C_{2,i}$: 2番目の測定装置の*i*番目の濃度値、 n : 測定回数

本表より、同一ガスを測定した 2 台の測定値はほぼ等しく、標準不確かさは、2 回の試験で、それぞれ 1.2, 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、本検討で確立したガス状セレン測定法は、燃焼排ガス中セレンを高精度に測定できるといえる。

Table 2-3 Standard uncertainty of gaseous selenium for paired measurements

	Sampler 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sampler 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Standard uncertainty $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Trial 1	8.8	7.5	1.2
	16.8	14.2	
	14.5	14.6	
Trial 2	5.9	6.0	0.2
	7.9	7.7	
	11.0	10.7	

2. 5 ガス状ホウ素測定法の確立

2. 5. 1 ガス状ホウ素吸収液の選定

ガス状ホウ素の吸収液として、JIS K0083⁶⁾や EPA method29⁷⁾にて排ガス中のガス状金属類の吸収液である硝酸 (1 mol/L)、硝酸酸性の過酸化水素水 (5 % HNO_3 +10 % H_2O_2)ならびにアルカリ性溶液である水酸化ナトリウム溶液(1 mol/L)の3種類の溶液について、ガス状ホウ素の吸収性能を比較した。本実験では、ガス状ホウ素発生装置にて、 2.65 mg/m^3 の濃度のガス状ホウ素を発生させ、雰囲気ガスを窒素と模擬燃焼排ガス組成とし、各吸収液のガス状ホウ素の吸収性能ならびに吸収性能に及ぼすガス組成の影響を検討した。吸収液への通ガス量は 120 L とし、吸収後の吸収液中ホウ素濃度と通ガス量からガス状ホウ素濃度を算出して、供給濃度との比較から各吸収液の吸収割合を算出した。

各吸収液を用いて測定されたガス状ホウ素濃度を Fig. 2-20 に示す。本図より、窒素雰囲気では、水酸化ナトリウム溶液の吸収性能は他の吸収液に比較して低く、硝酸と硝酸酸性の過酸化水素水の吸収率はほぼ 100%になっている。しかし、模擬燃焼排ガス雰囲気では、硝酸の吸収性能が若干低下している。

この原因を解明するため、模擬燃焼排ガス組成にて、吸収瓶を 2 本直列とし、模擬燃焼排ガスにてガス状ホウ素を通ガスし、各吸収液から定量されるホウ素量を比較した。その結果を Fig. 2-21 に示す。本図より、検出した全ホウ素量に対する 2 本目の吸収液から検出される割合は、硝酸酸性の過酸化水素水で約 0.4 %であるが、硝酸では約 1.7 %と硝酸酸性の過酸化水素水に比べ若干高くなっている。硝酸のみの場合、ガス中の SO_2 によって、Eq. (2.2)に示ように、 HNO_3 が吸収液から NO として揮発し、 HNO_3 濃度が低下することにより、ホウ素の吸収性能を劣化させている可能性がある。硝酸に H_2O_2 を添加した場合は、硝酸の酸化力を高めるとともに、Eq. (2.3)に示す反応により、 SO_2 濃度が低下し、硝酸へのガス中の SO_2 の影響を低減していると推測できる。そこで、検討した 3 種の吸収液のなかで、石

炭燃焼排ガス中のガス状ホウ素測定用の吸収液としては、硝酸酸性の過酸化水素水が有効であるとした。なお、本測定法では、吸収液中ホウ素の定量方法として、ICP-AES を用いている。よって、その分析精度を確認するため、燃焼排ガスを吸引した後の吸収液にホウ素濃度が既知の溶液を添加し、ホウ素の添加量と分析値の濃度の増加量を比較した。得られた結果を Fig. 2-22 に示す。本図より、ホウ素の添加量と分析値の増加量は良い精度で一致しており、ICP-AES を用いた定量は、燃焼排ガス中の妨害成分の影響はなく、吸収液中ホウ素の定量に適していると判断できる。

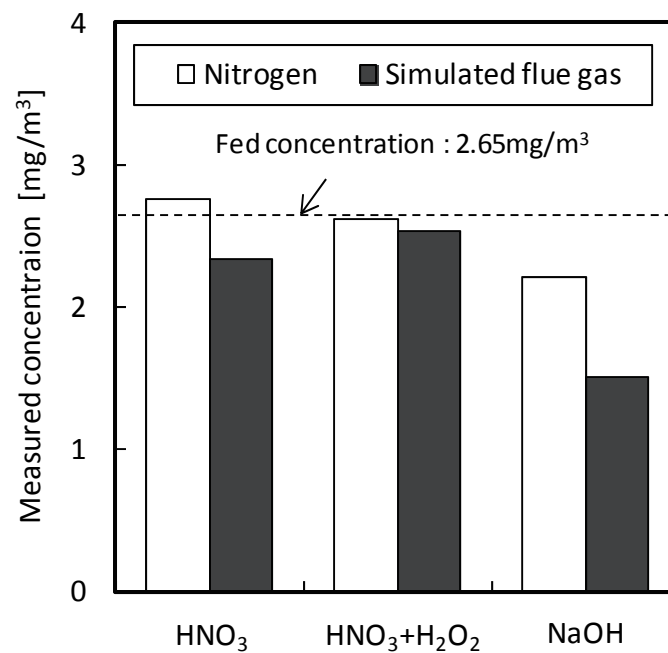


Fig. 2-20 Comparison of boron concentration for three absorbents

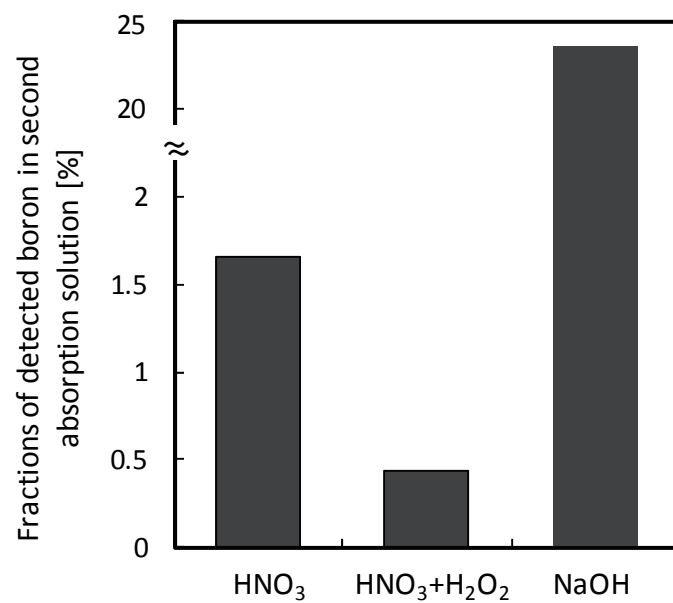


Fig. 2-21 Fractions of detected boron in the second absorption solution

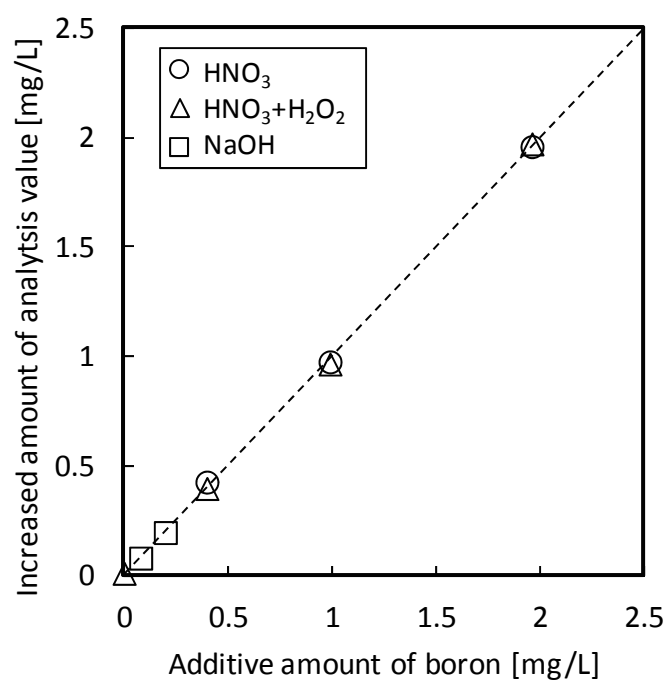


Fig. 2-22 Accuracy of boron analysis in the absorption solutions by ICP-AES

つぎに、硝酸酸性の過酸化水素水においても、排ガス組成の中で水溶性が高い SO_2 の吸収によりガス状ホウ素の吸収性能が低下する可能性があることから、硝酸酸性の過酸化水素水のガス状ホウ素吸収性能に与える SO_2 濃度の影響を検討した。実験では、ガス状ホウ素として 1 mg/m^3 を含む模擬燃焼排ガスを発生させ、模擬燃焼排ガス組成のうち SO_2 濃度のみを 500、1000 および 2000 ppm の 3 条件で変化させ、硝酸酸性の過酸化水素水を用いて模擬燃焼排ガス中のガス状ホウ素を測定した。設定したホウ素濃度と測定結果の比較を Fig. 2-23 に示す。本図より、供給濃度と測定濃度は SO_2 濃度を広範に変化させても良く一致しており、硝酸酸性の過酸化水素水のガス状ホウ素吸収性能には SO_2 の影響がないことがわかる。これらの結果より、硝酸酸性の過酸化水素水は、ガス状ホウ素を全量吸収でき、ガス状ホウ素の吸収液として最適であると判断できる。

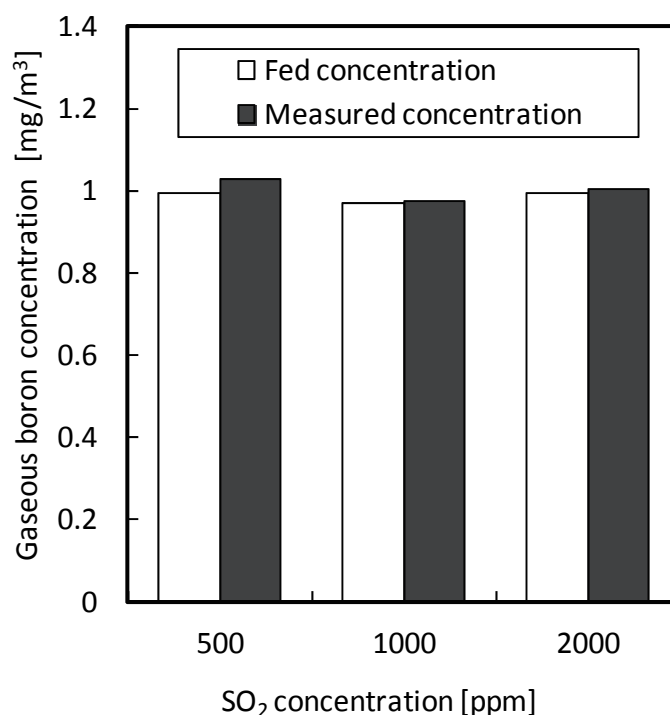


Fig. 2-23 Influence of SO_2 concentration on boron concentration analyzed

2. 5. 2 最適サンプリング手法の構築

ガス状ホウ素はサンプリングプローブ、配管、ダスト捕集用フィルタ等に吸収される可能性があり、高精度な測定のためのサンプリングプローブや配管の材質、ガス採取管の温度条件等を選定するとともに、測定精度に及ぼす排ガス温度の影響を検討する必要がある。

(1) 配管等の材質

排ガス温度が高い場合、サンプリングプローブには、ステンレスおよび石英ガラス製のものが使用される。そこで、測定精度に与えるプローブ材質の影響を検討するため、ステンレスおよび石英ガラス製のサンプリングプローブを用いた2系列の測定装置により、石炭燃焼特性実証試験装置の脱硝装置入口にて 350 °Cの排ガス中のガス状ホウ素を同時に測定した。サンプリングプローブ以外の材質は、2系列の測定装置ともに、フィルタホルダは石英ガラス、フィルタホルダから吸収瓶入口までの配管は全て四ふっ化エチレン樹脂製とした。排ガス採取後、サンプリングプローブ内のダストを除去した後、プローブ内管、フィルタホルダおよびフィルタホルダから吸収瓶入口までの配管をそれぞれ吸収液で洗浄した。各洗浄液と吸収液中のホウ素を定量し、吸引ガスを量を用いて排ガス中ガス状ホウ素濃度を求めた。サンプリングプローブにステンレスまたは石英ガラスを用いて測定した排ガス中ホウ素濃度を Fig. 2-24 に示す。図中の排ガス中ガス状ホウ素濃度は、燃焼排ガス中の単体ホウ素の濃度として示しており、吸収液と洗浄液中のホウ素量から算出されるガス状ホウ素濃度を分けて示している。なお、サンプリングプローブ以外の洗浄液からホウ素は検出されなかったため、本図にはサンプリングプローブの洗浄液の定量結果のみ記載している。結果として、石英ガラス製のサンプリングプローブを用いた場合、2回の測定値はほぼ一致しており、洗浄液からホウ素は検出されていない。しかし、ステンレス製のサンプリングプローブを用いた場合、洗浄液からホウ素が検出され、この値を加えても、排ガス中ホウ素の測定値は、石英ガラス製プローブを用いた場合に比べ低くなっている。これ

は、ガス状ホウ素が、吸収液による洗浄では回収できないほど強固にステンレス製のプローブに付着していることを示唆している。このことから、ステンレス製のサンプリングプローブにガス状ホウ素が付着し、吸収液による洗浄だけでは全量回収できず、ガス状ホウ素の測定には石英ガラスまたは四ふっ化エチレン樹脂を用いる必要があるといえる。

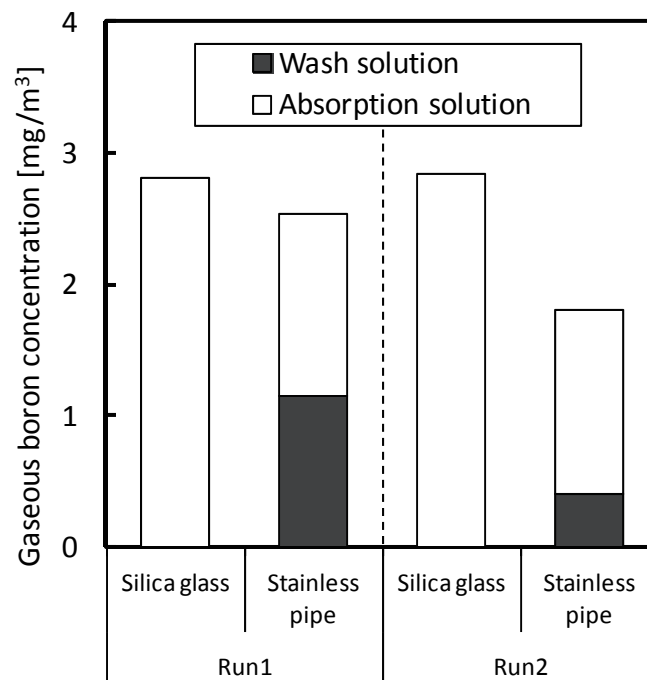


Fig. 2-24 Influence of materials of sampling probe on boron concentration analyzed

(2) フィルタ材質とダスト捕集温度

前節では、プローブを含むガス採取配管の材質に対する評価を行い、本節では、ダスト除去に用いるフィルタ材質およびダスト捕集温度について検討した。排ガスを吸引採取する際、通常、ダスト除去のためにシリカ製フィルタとアルミナバインダを含むシリカ製フィルタが使用される。本項では、両フィルタによってガス状ホウ素が吸着あるいは吸収されるかどうかを検討した。また、測定精度に及ぼすフィルタの材質と温度の影響も検討するため、2種類のフィルタ保持温度を 90、130 および 200 °C の 3 条件とし、それぞれのフ

フィルタにガス状ホウ素を約 3 mg/m^3 になるよう模擬燃焼排ガスを約 2 時間通ガスした。フィルタ出口のガス状ホウ素は、硝酸酸性の過酸化水素水にて回収し、ガス採取後の吸収液とフィルタに含有するホウ素を定量した。各条件における、ガス状ホウ素の供給量に対する吸収液とフィルタから検出されたホウ素量の割合を Fig. 2-25 に示す。本図より、シリカ製フィルタの場合、通ガス後のフィルタからホウ素はほとんど検出されておらず、供給したガス状ホウ素はほぼ全量吸収液で回収されていることがわかる。一方、アルミナバインダを含むシリカ製フィルタの場合は、通ガス後のフィルタからホウ素が検出され、温度上昇とともにフィルタ中のホウ素の割合は減少するものの、 200°C に加熱した場合でも、供給したホウ素の約 27 % がフィルタから検出されている。本結果は、アルミナバインダを含むシリカ製フィルタはガス状ホウ素を吸着あるいは吸収するため、ガス状ホウ素を測定する際のダスト除去用のフィルタには適さないことを意味している。

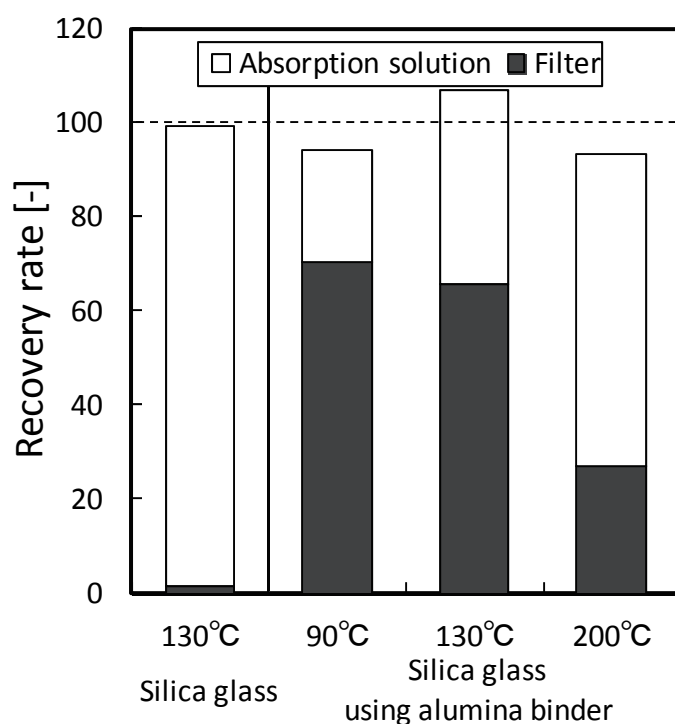


Fig. 2-25 Influence of filter materials on boron recovery

微粉炭燃焼ボイラ内の挙動を把握する際、燃焼排ガスの温度は測定箇所により異なり一様ではない。そこで、模擬燃焼排ガスを用いて、ダスト除去部の温度を変化させた場合のフィルタと石炭灰のガス状ホウ素吸収性を実験した。本実験では、石炭燃焼特性実証試験装置の電気集じん装置で捕集した石炭灰をシリカ製フィルタ上に約 1 g 充填し、フィルタホルダの温度が 130 °C と 300 °C の 2 条件で、約 3 mg/m³ のガス状ホウ素を含む模擬燃焼排ガスを 120 L 通ガスした。各温度条件にて試料を通過したガス中ホウ素を測定し、供給ホウ素濃度との比較から、石炭灰等によるガス状ホウ素の吸収性ならびに堆積した石炭灰からの再揮発を検討した。得られた結果を Fig. 2-26 に示す。本図より、フィルタホルダの温度や石炭灰の有無に係わらず全ての条件において、供給濃度と測定濃度はほぼ一致しており、排ガス温度が 130 °C 以上であれば、ガス状ホウ素は石炭灰やフィルタへ吸着あるいは吸収されず、300 °C でも堆積した石炭灰からホウ素は揮発していないことがわかる。

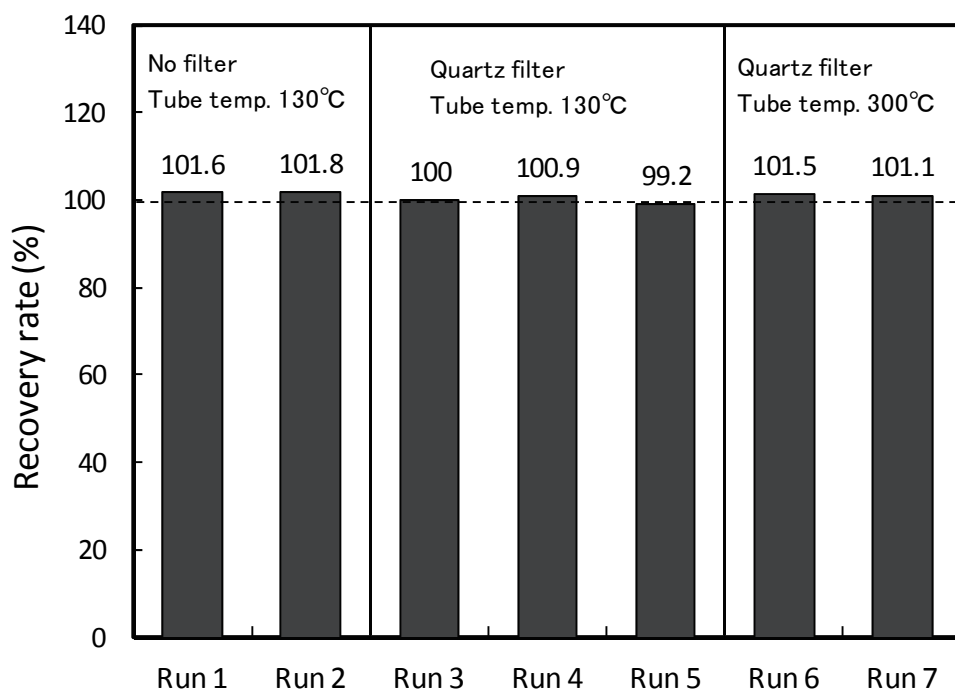


Fig. 2-26 Influence of tube temperature on boron concentration analyzed

2. 5. 3 ガス状ホウ素測定法の燃焼排ガスへの適用性

上述の測定法を実燃焼排ガスに適用する前に、まず、ガス状ホウ素の測定可能な濃度範囲を検討した。日本の発電所では主にホウ素濃度が 100 mg/kg 未満の石炭を使用しており²⁾、燃焼に伴い石炭中のホウ素が全量揮発した場合、排ガス中のガス状ホウ素の濃度は最大でも 10 mg/m³ と推定でき、本測定法の定量下限値は、吸収液中ホウ素の分析に ICP-AES を使用した場合、0.05 mg/m³ となる。そこで、ガス状ホウ素発生装置を用いて、模擬燃焼排ガスにガス状ホウ素を 0.05、1 および 10 mg/m³ で発生させ、各条件でガス中ホウ素濃度を 3 回測定し、測定精度に及ぼすガス状ホウ素濃度の影響を検討した。供給ガス状ホウ素濃度と測定値を比較した結果を Fig. 2-27 に示す。本図より、ガス状ホウ素濃度が定量下限値の 0.05 mg/m³ では、測定濃度に約 10%の差異が見られるものの、本試験範囲では供給したガス状ホウ素濃度と測定濃度は良好に一致しており、本測定法により実際の燃焼排ガス中のガス状ホウ素であっても十分に測定できる精度を有しているといえる。

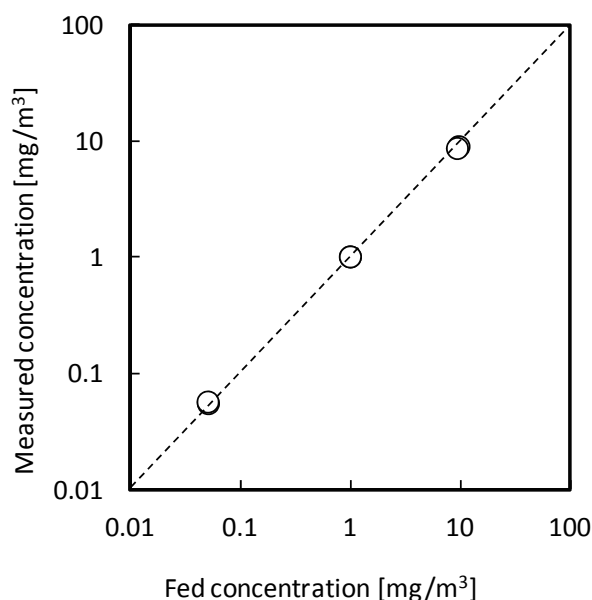


Fig. 2-27 Comparison between fed concentration and analyzed concentration of boron

引き続き、模擬燃焼排ガスで確立した測定法を石炭燃焼特性実証試験装置の排ガス温度 350℃の脱硝装置入口にて、燃焼排ガス中のガス状ホウ素をそれぞれ5回測定し、測定法の繰り返し精度を検討した。得られた排ガス中ガス状ホウ素の測定結果を Fig. 2-28 に示す。本図より、5回の測定値はほぼ等しく、平均値 2.81 mg/m³ 対して、標準偏差は 0.014 mg/m³ になり、本測定法は、実燃焼排ガスに対しても精度良く測定できる方法であるといえる。

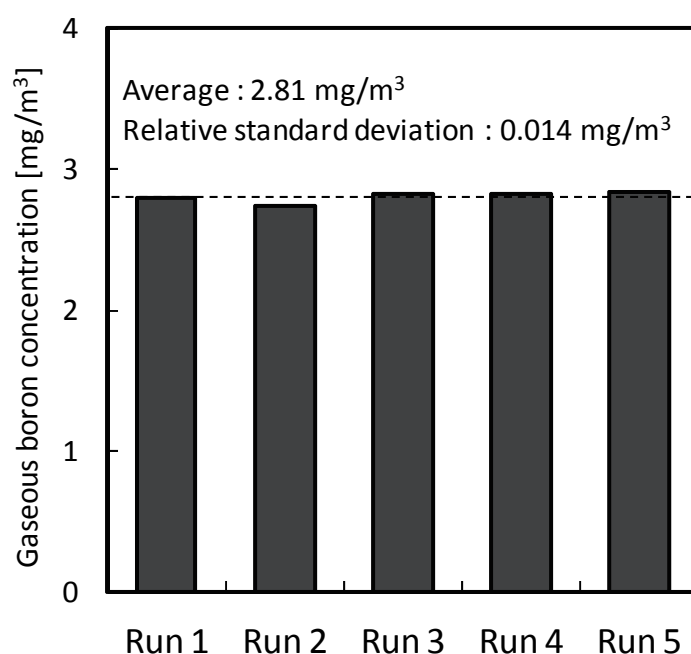


Fig. 2-28 Repeatability of gaseous boron analysis in actual coal combustion flue gas

2. 5. 4 ガス状ホウ素測定結果に及ぼす炭種の影響

石炭燃焼特性実証試験装置の排ガス温度 350 °Cの脱硝入口にて、排ガス中のガス状および粒子状ホウ素を測定し、ホウ素に関する物質収支を性状の異なる 3 炭種を用いて測定を行った。本検討では、主に石炭中のホウ素と硫黄の濃度が異なる Table 2-4 に示す石炭を選定した。得られた結果を Fig. 2-29 に示す。本実験では、正確にホウ素の物質収支を解析するために、クリンカ灰や空気予熱器（AH）で沈降する灰に含有しているホウ素も分析している。本図より、試験した 3 炭種の物質収支の結果は、100±20 %程度と比較的良好であることがわかり、本研究で確立したガス状ホウ素の測定法が実際の石炭燃焼排ガスへも十分に適用可能であるといえる。なお、誤差の要因については、装置内のクリンカ量や沈降する石炭灰の発生量を正確に定量することが困難であることが挙げられる。

Table 2-4 Properties of coal tested

		Coal A	Coal B	Coal C
Ash	wt%	10.7	12.3	12.3
Fixed carbon	wt%	56.2	53.6	42.0
Volatile matter	wt%	33.1	34.1	47.7
Sulfur	wt%	0.37	0.81	0.78
SiO ₂	wt%	57.3	68.7	48.8
Al ₂ O ₃	wt%	25.8	19.4	35.5
Fe ₂ O ₃	wt%	5.5	3.5	3.6
CaO	wt%	1.52	1.05	2.01
MgO	wt%	0.84	0.68	0.57
Na ₂ O	wt%	0.20	0.36	0.72
K ₂ O	wt%	1.55	1.35	0.59
B	mg/kg	34	22	82.5

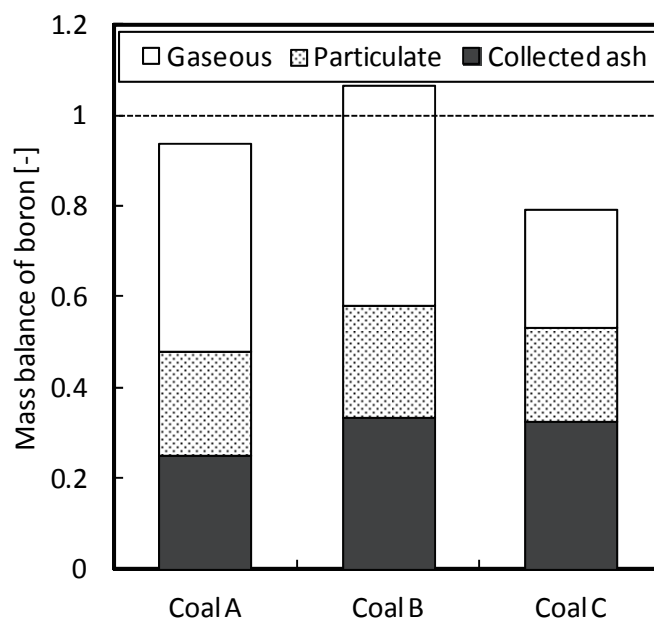


Fig. 2-29 Mass balance of boron in coal combustion facility for three types of coal

2. 6 結言

微粉炭火力システムにおける微量物質の挙動解明に必要なガス状水銀の化学形態別連続分析方法ならびにガス状のセレンとホウ素の測定法の検討を行い、以下の成果を得た。

(1) 燃焼排ガス中のガス状 Hg^0 、 Hg^{2+} それぞれの形態ごとに $0.3 \sim 40 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ の範囲で精度良く分析が可能であり、かつ、燃焼排ガス中の水銀の測定に十分適用可能な濃度範囲を有しているガス状水銀の化学形態別連続分析計を開発、実用化した。さらに、本手法が公定法に比べ、測定の応答時間に優れていることも明らかにした。

(2) 排ガス中のガス状セレンの測定法について、従来の排ガス中ガス状セレンの測定法の燃焼排ガスへの適用性を検討したところ、ガス状セレンは配管内で凝縮した水分に取り込まれガス中の SO_2 により 0 価のセレンに還元され、吸収液による洗浄では回収できないほど強固に配管へ付着していることが判明した。よって、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液での配管洗浄が必要であり、これによれば配管へ付着した 0 価のセレンも全量回収

でき、その回収したセレンを加えることにより、排ガス中のガス状セレンを精度良く測定できる。

(3) 排ガス中ガス状ホウ素測定法について、排ガス中ガス状ホウ素の測定に使用する吸収液、配管等の材質や加熱温度条件等を検討した結果、吸収液は硝酸酸性過酸化水素溶液が最適であり、また、排ガスとの接触面は石英ガラスや四ふつ化エチレン樹脂とし、130℃以上に加熱保温することにより、高精度な測定ができることを明らかにした。また、この方法によれば、実際の石炭燃焼排ガスであってもガス状ホウ素濃度を高い精度で測定できることも明らかにした。

Literature cited

- 1) 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、平成元年 5 月
- 2) 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、平成 14 年 11 月
- 3) D. L. Laudal, K. C. Galbreath and M. K. Heidet : “A state – of – the – Art Review of Flue Gas Mercury Speciation Methods”, TR-107080 (1996)
- 4) 日本規格協会, “排ガス中の水銀分析方法” JIS K0222 (1997)
- 5) American Society for Testing and Materials (ASTM), “Standard Method for Elemental mercury, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Source (Ontario Hydro Method)” , ATSTM D6784-02 (2008)
- 6) 日本規格協会, “排ガス中の金属分析方法” JIS K0083 (2006)
- 7) United States Environmental Protection Agency, “Determination of metals emissions from stationary sources”, Method 29
- 8) British Standards, “Stationary source emissions – Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, TI and V” BS EN 14835 (2004)
- 9) 白井裕三、辻博文、布川信、池田道隆、野田直希、秋保広幸、神田裕、斉藤勝、岸吉宏、松田裕光, “石炭燃焼特性実証試験装置の機能と燃焼・排煙処理特性-微粉炭火力発電技術の高度化におけるその役割-”、電力中央研究所研究報告、W03025 (2004)
- 10) 環境省 水・大気環境局, “底質調査方法” (2012)
- 11) 山本融、栃原義久、野田直希、秋保広幸、山口哲正、野口真一, “放射光による高度評価技術の開発-極微量な物質の化学形態特定ならびに高速 XAFS 分析-”電力中央研究所報告書、M11012 (2012)
- 12) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, “有害性評価書 Ver. 0.4 No128 セレン及びその化合物”
- 13) 日本規格協会, “測定方法及び測定結果の精確さ (真度及び精度)” JIS Z8402 (1999)

第3章 微粉炭火力システムにおける微量物質の挙動

3. 1 緒言

石炭を利用した発電方式としては、石炭の中位径を 40 μm 程度まで粉砕し燃焼させる微粉炭火力システムが数多く採用されている。我が国の石炭火力発電所においては、排煙処理装置の導入が進んでおり、石炭に含まれる微量物質のほとんどが集じん装置および排煙脱硫装置で捕集され、諸外国に比べ排出量は少ないが、ごく一部が煙突から排出されている¹⁾。しかし、電気事業では石炭の消費量が多いため、石炭火力発電所からの微量物質の排出実態を把握するとともに、微粉炭火力システムにおける挙動の詳細解明を行い、プラントからの排出抑制に向けた努力を継続することが重要である。これらの物質の挙動は、排ガス中濃度が極めて低いこともあり、測定が困難であることに加え、微粉炭火力のプラント構成や、その化学形態など様々な要因によって大きく変化するため、十分には明らかにされておらず、それらの挙動に及ぼす影響因子を明確にすることが望まれている。

そこで、本研究では、規制の強化に伴い、炭種によっては排水規制値を超える恐れがあるセレンとホウ素ならびに他の物質に比べて煙突からの排出割合が高く、世界的に関心が高い水銀の3物質を対象とした。選定したこれらの微量物質の挙動に及ぼす影響因子を抽出するため、石炭燃焼試験炉および電気加熱式管状反応炉を用い、燃焼場における石炭中微量物質の放出特性、排ガス温度低下に伴う粒子への移行特性ならびにそれらの排出特性に及ぼす影響因子の抽出を行った。

3. 2. 1 石炭燃燒試験炉

火炉は、内径 0.85 m、長さ 8 m の鋼板製横置円筒型水冷炉であり、内側には 75 mm の耐火材が張られている。燃焼ガスの炉内滞留時間は、火炉出口の排ガス中過剰空気を 4 %とした場合、約 4 秒となるよう設計されている。炉内滞留時間は、ガス温度 1200 °C の押し出し流れとして計算している。また、火炉から排出された燃焼排ガスは、ガスクーラに導入され温度調整した後、マルチサイクロンおよびバグフィルタで除じんされ、脱硫装置を通過し、煙突から排出される。運転監視のため、火炉出口に設置したプローブから吸引ポンプにより各々の分析計に試料ガスを導き、火炉出口酸素濃度などを測定している。

```

graph LR
    Coalyard[Coalyard] --> Coalbunker[Coalbunker]
    Coalbunker --> CoarseCrusher[Coarse crusher]
    CoarseCrusher --> Pulverizer[Pulverizer]
    Pulverizer --> StorageBin[Storage bin]
    StorageBin --> CoalFeeder[Coal feeder]
    CoalFeeder --> Furnace[Pulverized coal combustion furnace]
    Exhauster[Exhauster] --> Furnace
    TwoStageCombustion[Two-stage combustion] --> Furnace
    Furnace --> GasCooler[Gas cooler]
    GasCooler --> MultiCyclone[Multi-cyclone]
    MultiCyclone --> AirHeater[Air heater]
    ForcedDraftFan[Forced draft fan] --> AirHeater
    AirHeater --> BugFilter[Bug filter]
    BugFilter --> Desulfurization[Desulfurization equipment]
    Desulfurization --> Stack[Stack]
    AirHeater --> StorageBin
  
```

62

3. 2. 2 電気加熱式管状反応炉

電気加熱式管状反応炉（以下、DTF : Drop Tube Furnace）の概要を Fig. 3-2 に、主な仕様を Table 3-1 に示す。本実験装置は、微粉炭燃焼および石炭ガス化炉の温度および空気比を広い範囲で設定できるように設計されており、石炭・燃焼用ガス供給部、石炭燃焼部、石炭燃焼排ガス分析部および排気部から構成されている。

石炭・燃焼用ガス供給部において、微粉炭はスクリュフィーダ式の微量定量供給装置により供給する。燃焼用空気流量は、投入微粉炭量と設定空気比との関係から定まる量になるよう、流量調節器により調整する。石炭燃焼部は、セラミック反応管と最大加熱温度 1500 °C の電気炉から構成されており、電気炉は 4 段に分かれ、それぞれ熱電対により温度制御可能な構造となっている。

実験にあたっては、中位径 40 μm 程度の微粉炭を定量フィーダに充てんし、滞留時間や空気比などの試験条件に応じ、微粉炭供給量と供給ガス量を調整した。また、運転条件監視のため、電気炉下部から吸引ポンプにより各種分析計に試料ガスを導入し、出口酸素濃度などの生成ガス組成を測定した。

石炭の燃焼過程での反応特性などを検討するため、火炉下部には上下に移動可能なインコネル製の水冷式ガスサンプリングプローブが設置されている。プローブの冷却には、サンプリングガスの水分の凝縮を防ぐため約 100 °C の加圧温水を用いている。

石炭の投入量は、試験開始時のフィーダ内の石炭量、終了後のフィーダ内の石炭残量および試験時間から算出した。ダストの発生量は、各試験後にプローブ先端、炉底部および排ガス分析ラインの円筒ろ紙に捕集されたダストの総量と試験時間より求めた。また、排ガス流量(dry)は、窒素量が燃焼の前後においてほとんど変化しないことから、燃料用空気量、試験前の窒素濃度および試験中の窒素濃度より、次式の Eq. (3.1) から Eq. (3.3) を用いて算出した。

$$\text{石炭投入量[g/h]} = (\text{試験前後のフィーダ内石炭量の差[g]}) / \text{試験時間[h]} \quad (3.1)$$

$$\text{ダスト発生量[g/h]} = (\text{プローブ先端、炉底、円筒ろ紙のダスト総量[g]}) / \text{試験時間[h]} \quad (3.2)$$

$$\text{排ガス量(dry)[m}^3\text{/h]} = \text{燃焼用空気量[m}^3\text{/h]} \times (\text{試験前 N}_2 \text{ 濃度[\%]} / \text{試験中 N}_2 \text{ 濃度[\%]}) \quad (3.3)$$

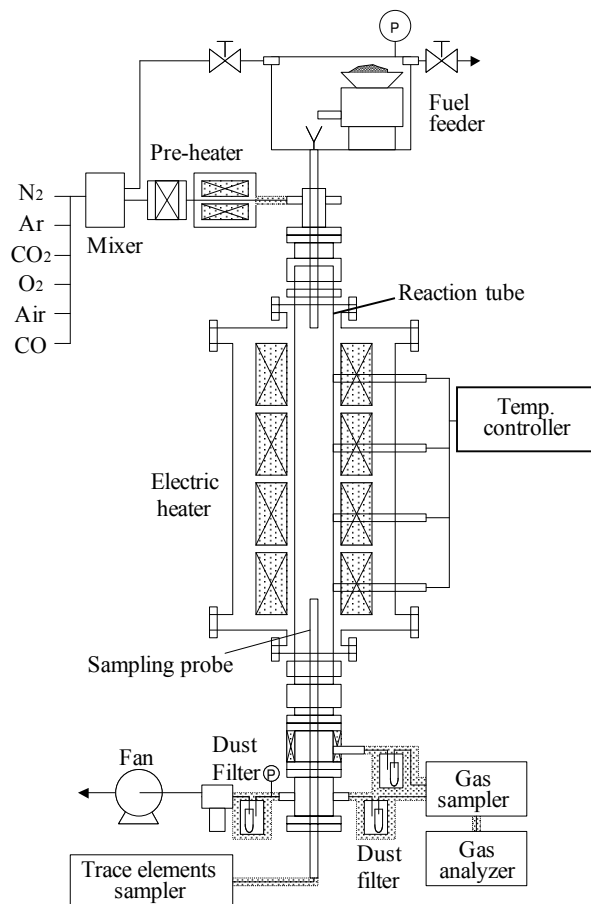


Fig. 3-2 Schematic diagram of the drop tube furnace

Table 3-1 Basic specification of the drop tube furnace

Pressure	Normal pressure
Temperature	Max 1773 K
Reaction time	1.5~6 s
Gas atmosphere	Oxidization Reduction inactive gas

3. 2. 3 微量物質サンプリング装置

第2章で確立した測定手法を基にし、DTF および石炭燃焼試験炉の実際の燃焼排ガス中のガス状微量物質のサンプリングに使用した装置の概要をそれぞれ Fig. 3-3 (a)および(b)に示す。プローブや導管などガスの接触部は、対象元素の付着を防ぐため、石英ガラスまたはテフロン製とし、リボンヒータなどにより加熱、保温した。各サンプリング装置は、ガスサンプリングプローブ、ダスト除去部、ガス状物質捕集部および化学形態別水銀連続分析計から構成されている。サンプルガスは煙道から各ガス状物質捕集部のポンプで吸引し、ダストが除去した後、120℃程度まで急冷し、ガス状物質捕集部と分析計に導いている。

対象微量物質は、ダスト捕集温度によって、ガスから捕集ダストへの移行や捕集されたダストからガスへの再放出が生じる可能性があるため、煙道中のガス状と粒子状物質の測定には、煙道ガス温度でダストを捕集する必要がある。従って、DTF の試験では、プローブ先端のセラミック繊維製フィルタにより、電気炉内のガス温度でダストを捕集する構造としている。一方、石炭燃焼試験炉では、火炉出口またはガスクーラ出口の煙道から粒子を含む燃焼排ガスを吸引し、リボンヒータなどによりダスト捕集温度を調節して、幅広いダスト捕集温度の範囲でダストを捕集できる構造としている。

本試験では、全てのガス状微量物質の捕集には吸収液による湿式吸収法^{2) 3) 4)}を用い、併せてガス状水銀の測定には、第2章で述べた化学形態別水銀連続分析計⁵⁾も比較として使用した。湿式吸収法の吸収液へのガス流量を1 L/min とし、検出下限値を考慮し全吸引量が120 L 以上となるよう排ガスを吸引した。DTF の試験では、排ガス量が少ないため、水銀の測定には、化学形態別水銀連続分析計のみを使用した。また、測定精度の向上のため湿式吸収法のサンプリングは2回行い、検討にはその平均値を用いた。

石炭燃焼試験炉における粒子状物質のサンプリングには、ガス状微量物質のサンプリングとは別に、煙道から排ガスを等速吸引し、ガス温度を所定の温度に冷却し粒子を捕集す

る方法で行った。DTF では、1400 °C の炉内にフィルタを設置して等速吸引することが困難であるため、プローブ先端で捕集された粒子を分析試料とした。

サンプリングした吸収液の分析法には、水銀に対しては還元気化-原子吸光法を、セレンに対しては水素化物発生 ICP-MS を、ホウ素に対しては ICP 発光分光法を用いた。また、石炭およびダスト中の分析法には、水銀に加熱気化-原子吸光法を、セレンに湿式分解-水素化物発生原子吸光法を、ホウ素にアルカリ溶融-ICP 発光分光法を使用した。

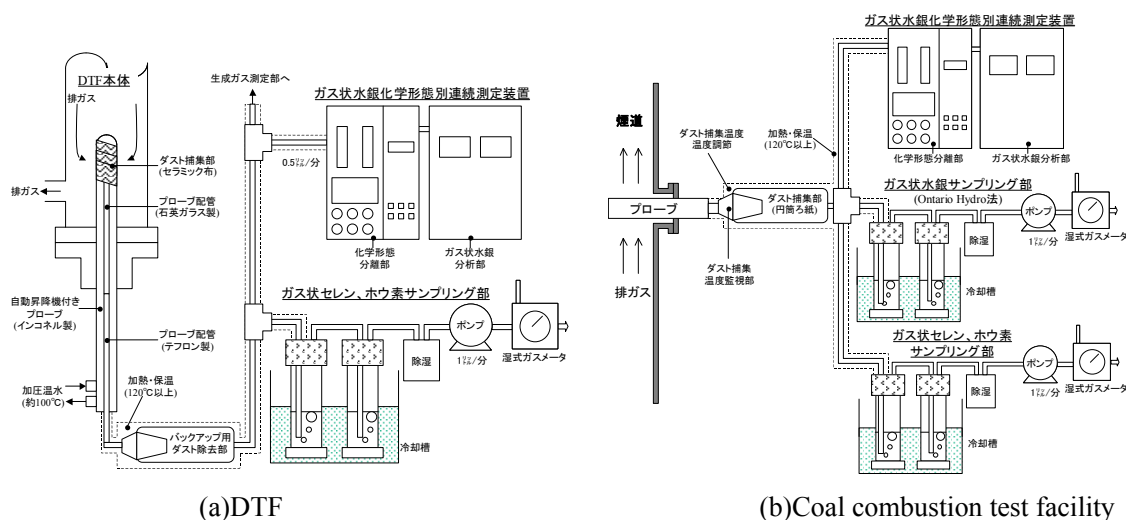


Fig. 3-3 Schematic diagram of the sampling train

3. 3 燃焼に伴う石炭からの揮発特性

3. 3. 1 実験方法

微量物質の石炭燃焼に伴う各物質の揮発特性等の検討では、排ガス中のガス状と粒子状の割合を測定し、対象微量物質の物質収支からデータの信頼性を確認することが重要である。そこで、実験では、排ガス中のガス状と粒子状物質を測定し、対象微量物質の物質収支を確認しながら、石炭からの揮発特性の検討を行った。各形態の存在割合は、測定した総量に対する割合として以下に示した Eq. (3.4)により計算した。

各形態存在割合[%]=

$$\text{各形態物質質量}[\text{mg/h}] / (\text{ガス状物質質量}[\text{mg/h}] + \text{粒子状物質質量}[\text{mg/h}]) \times 100 \quad (3.4)$$

本検討では、我が国の石炭火力発電所で多く用いられている瀝青炭として Newlands 炭を使用した。その性状を Table 3-2 に示す。この石炭を空気比 1.24 で燃焼し、石炭中の微量物質が全て排ガスへ転換すると仮定した場合、それぞれの排ガス中濃度は、水銀が $8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 、セレンが $63.7 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ およびホウ素が $1140 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ となる。

Table 3-2 Properties of coal tested

		Newlands
Moisture	wt%	2.7
Ash	wt%	13.1
Fixed carbon	wt%	56.2
Volatile matter	wt%	28.0
Sulfur	wt%	0.30
Hg	mg/kg	0.06
Se	mg/kg	0.26
B	mg/kg	34

DTF では電気炉の設定温度を微粉炭燃焼温度に近い 1400°C に設定し、空気比が 1.24 の空気雰囲気と、酸素が全く存在しない窒素雰囲気とでガス状と粒子状物質の濃度を測定した。窒素雰囲気での窒素流量は空気比 1.24 の場合の空気流量と同じ流量とした。各試験条件の石炭供給量と供給ガス量の設定値を Table 3-3 に示す。また、窒素雰囲気では、放出特性に及ぼす温度の影響を検討するため、ガス温度が 850、1000、1200 および 1400°C の排ガス温度にて排ガス中微量物質を測定した。また、石炭燃焼試験炉では、排ガス温度が約 800°C の火炉出口より試料をサンプリングした。

Table 3-3 Experimental condition of DTF

Temperature	$^\circ\text{C}$	850	1000	1200	1400
Coal feed rate	g/h	37.7	37.2	29.2	26.2
Gas flow rate	L/h	344	303	262	231

3. 3. 2 石炭燃焼に伴う石炭からの揮発特性

石炭燃焼試験炉の火炉出口および DTF の空気雰囲気での電気炉内のガス状と粒子状物質の存在割合の算出結果を Fig. 3-4 に示す。本図には、ガス状水銀の化学形態別の測定結果もあわせて記載している。本図より、燃焼試験装置によらず、水銀およびセレンは本試験では全量ガス状の形態で存在し、ホウ素は、排ガス中の 60 %程度が石炭灰に取り込まれた粒子状の形態で存在している。これらの結果から、水銀とセレンは石炭燃焼に伴い全量揮発し、ホウ素は石炭燃焼に伴い一部は石炭からガスとして揮発するものの、火炉出口において一部は石炭灰中にも存在している。

また、石炭燃焼試験炉の火炉出口でのガス状水銀の化学形態は、約 50 %が 2 価水銀で存在しているのに対し、DTF では、ほとんど 0 価水銀である。試験炭性状と試験条件から、熱力学平衡計算ソフト (Fact Sage5.5) を用いて熱力学平衡計算を行ったところ、水銀は 600 °C 以上の高温場でガス状の 0 価水銀で安定であり、それ以下の温度では 2 価水銀で安定であったことから、ガス温度の低下に伴い 2 価水銀の割合が高くなると推定できる。実験では、石炭燃焼試験炉でのガス採取箇所の排ガス温度が 800 °C 程度であり、DTF のガス採取温度である 1400 °C よりかなり低いことから、DTF の火炉内に比べて、石炭燃焼試験炉の火炉出口において、ガス状の 2 価水銀の割合が高くなったものと考察する。石炭燃焼場の排ガス温度は 1000 °C から 1500 °C と高温であることから、石炭燃焼に伴い、石炭から放出された水銀は火炉内でそのほとんどが 0 価水銀として存在しているといえる。

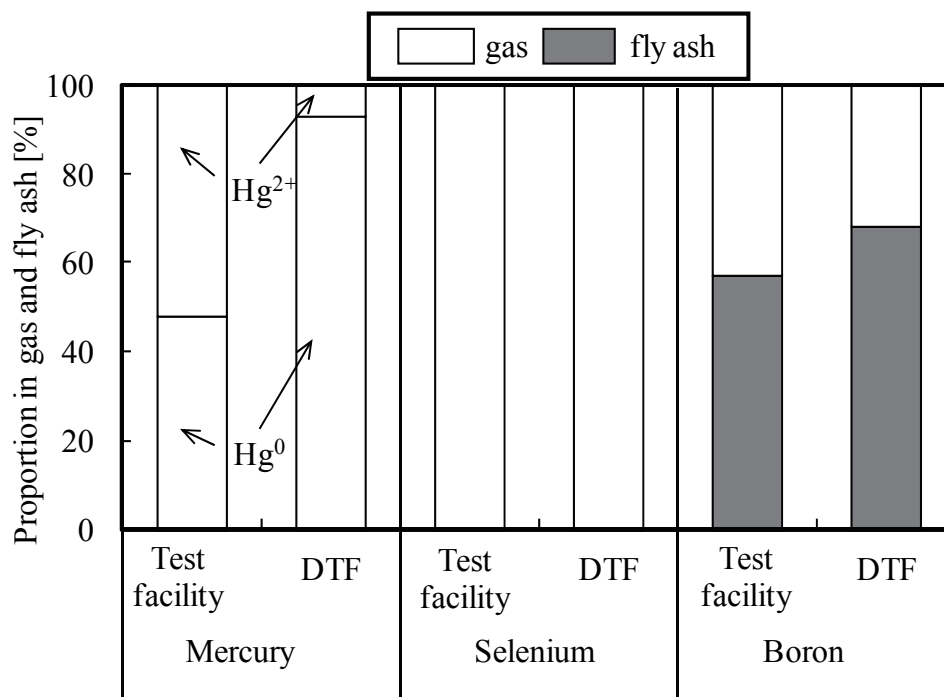


Fig. 3-4 Proportion of trace elements in the gas and fly ash at exit of furnace

つぎに、DTF において、空気雰囲気と窒素雰囲気にて電気炉内の各微量物質のガス状と粒子状物質の存在割合を測定し、各微量物質の石炭燃焼に伴う揮発に及ぼす雰囲気ガスの影響を検討した。各微量物質の空気雰囲気と窒素雰囲気における火炉出口のガスと粒子状の割合を Fig. 3-5 に示す。本図より、水銀は、雰囲気ガスおよび温度によらず電気炉内の排ガス中では全量がガスとして存在しており、ガス温度が高ければ全ての水銀は石炭から揮発しているといえる。また、各条件でのガス状水銀の化学形態はほぼ全量 0 価水銀であったことから、石炭中の水銀はガス組成の影響を受けず、温度条件のみで 0 価水銀として石炭から揮発すると判断できる。

セレンは、窒素雰囲気では電気炉の温度を 800℃～1000℃に変更した場合でも 20 %程度が石炭灰中に残存している。それに対して、空気雰囲気では全量石炭から揮発している。これらの結果から、石炭燃焼に伴うセレンの揮発には、温度による揮発の他に、一部、酸

化反応が関与するものと予測できる。

ホウ素は、空気雰囲気では 60 %程度が石炭灰中に残存しているのに対して、窒素雰囲気では、ほぼ全量石炭灰に含まれて存在している。また、窒素雰囲気にて温度を変化させた際の石炭灰に残存する割合は、Fig. 3-6 に示すように、1000 ℃以上では、ほぼ全てのホウ素が石炭灰中に残存しているのに対し、それより低い温度の 850 ℃では 15 %程度がガスとしても存在しており、石炭燃焼に伴うホウ素の揮発は、温度が高くなることによる石炭中ホウ素化合物の蒸発だけでなく、他の要因もあることがわかる。

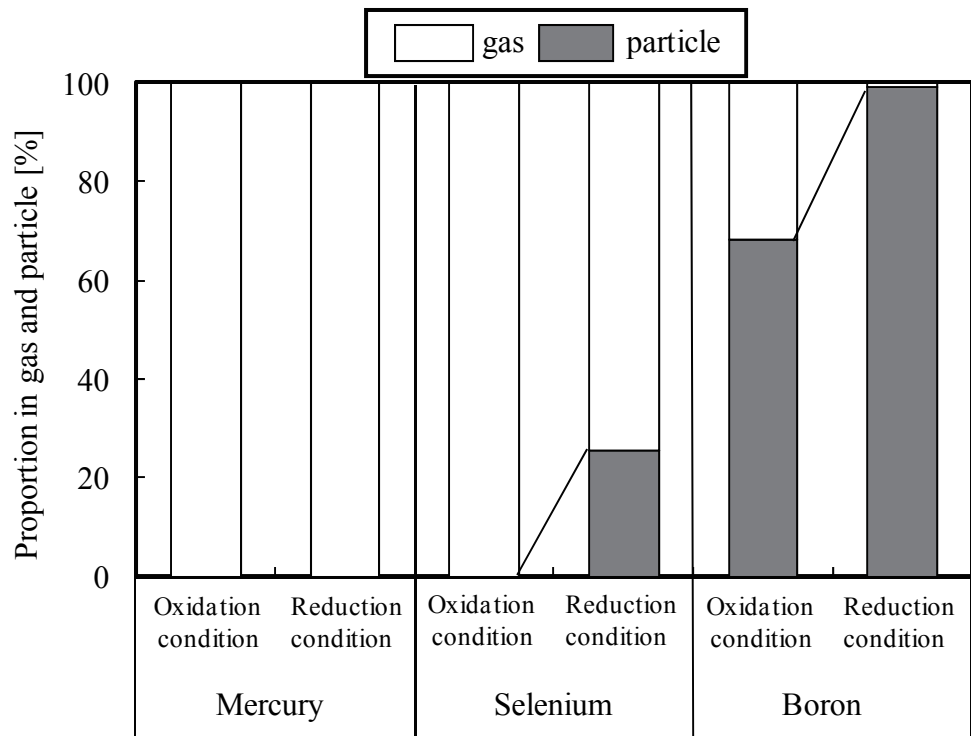


Fig. 3-5 Proportion of trace elements in the gas and particle under oxidation and reduction conditions

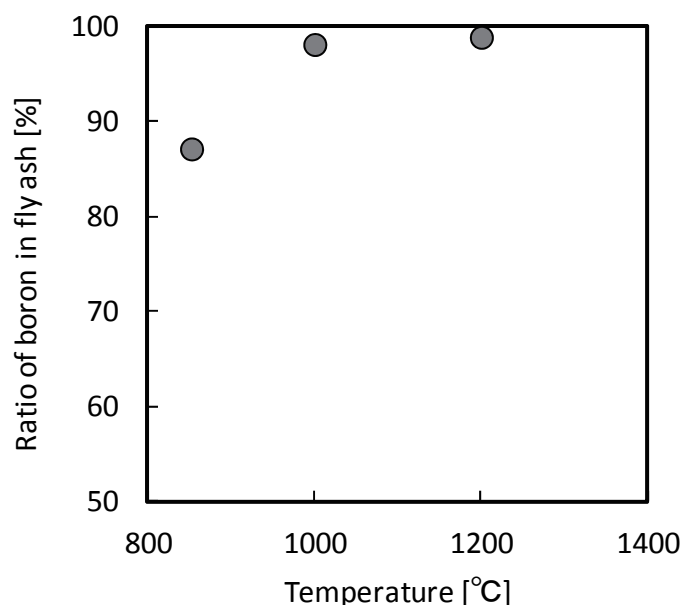


Fig. 3-6 Ratio of boron in fly ash in the furnace at various temperatures

3. 4 ホウ素揮発特性に及ぼす影響因子の抽出

石炭燃焼に伴う対象微量物質の揮発特性について、前節にて、水銀とセレンは、石炭燃焼時に石炭からほぼ全量揮発し、ホウ素は全量揮発せず、温度以外の要因が影響していることを示した。そこで、本節では、石炭燃焼に伴うホウ素の揮発特性について、詳細な検討を行った。

3. 4. 1 実験方法

本検討では、Fig. 3-2 に示す電気加熱式管状反応炉を用い、石炭中ホウ素の揮発特性に及ぼす石炭性状の影響を検討するため、性状が異なる数種の石炭を用い、空気雰囲気での燃焼時のホウ素揮発特性を検討した。本検討では、電気炉の温度を 1400 °C に設定し、燃焼条件は、微粉炭火力発電所と同等の空気比 1.24、反応管内滞留時間が 4 秒になるように、微粉炭と空気の供給量を設定した。石炭は燃焼の際、まず、石炭から揮発分が放出し、放出した揮発分と固定炭素が燃焼する。すなわち、燃焼過程における石炭中ホウ素の揮発特性を詳細に検討するためには、熱分解過程と燃焼過程での揮発特性を解明する必要がある。

そのため、本節では、燃焼時の検討に加え、石炭の熱分解時を想定し、雰囲気ガスを窒素のみにした条件での試験も行った。窒素雰囲気の試験では、電気炉温度は石炭の熱分解温度と推定される 1200 °C に設定し、微粉炭供給量を 100 g/h として、反応管内滞留時間が 2.6 秒となるよう、窒素を 447 L/h で供給した。

本試験を開始するにあたり、石炭灰中ホウ素濃度に及ぼす石炭灰の採取場所の影響を検討するため、電気炉内で捕集した石炭灰と火炉下部に堆積した石炭灰に含まれるホウ素濃度を定量した。その結果、電気炉内と火炉下部にて捕集した石炭灰中ホウ素濃度はほぼ同じ濃度であった。このことから、本試験では、火炉下部に堆積する石炭灰を捕集し、捕集灰中のホウ素濃度を定量した。捕集灰に含まれるホウ素量、火炉へ供給したホウ素量および試験後に回収された石炭灰量等から、Eq. (3.5) にて石炭中ホウ素の揮発を算出した。

$$R_B = 1 - \frac{C_{Bash} \times F_{ash}}{C_{Bcoal} \times F_{coal}} \quad (3.5)$$

R_B : ホウ素揮発率 [-]、 F_{coal} : 石炭供給量[kg/h]、 F_{ash} : 石炭灰全捕集量 [kg/h]、 C_{Bcoal} :

石炭中ホウ素濃度 [mg/kg]、 C_{Bash} : 捕集灰中ホウ素濃度[mg/kg]

また、石炭中ホウ素の存在場所を検討するため、DTF の試験に用いた石炭を低温灰化装置（(株)柳本製作所製 LTA-102）にて灰化し、石炭中のホウ素が可燃分と灰分のそれぞれに存在する割合を測定した。低温灰化後の石炭灰中のホウ素濃度を定量し、石炭の灰分中に存在するホウ素とした。

本検討では、石炭中ホウ素の揮発特性に与える石炭性状の影響を検討するため、Table 3-4 に示す石炭中ホウ素濃度や石炭灰組成等の石炭性状が大きく異なる 7 炭種を用いた。

Table 3-4 Properties of the tested coal

			Coal A	Coal B	Coal C	Coal D	Coal E	Coal F	Coal G
Proximate analysis	Ash	wt %-dry	4.9	9.3	6.1	6.8	10.2	4.9	13.1
	Fixed carbon	wt %-dry	58.2	61.3	57.9	41.4	56.6	50.7	49.6
	Volatile matter	wt %-dry	36.9	29.5	36.1	51.2	32.3	44.8	37.2
	Fuel ratio	—	1.58	2.08	1.60	0.81	1.75	1.13	1.33
Ash compositions	SiO ₂	wt %-dry	28.6	61.2	23.5	54.5	57.3	50.7	76.5
	Al ₂ O ₃	wt %-dry	9.5	29.7	8.8	26.3	25.3	25.8	19.2
	Fe ₂ O ₃	wt %-dry	7.82	3.16	7.88	6.87	4.77	9.61	2.38
	CaO	wt %-dry	34.7	0.92	45.8	1.96	1.94	1.02	1.60
	MgO	wt %-dry	1.56	0.60	1.67	0.69	0.82	0.75	0.73
	Na ₂ O	wt %-dry	1.57	0.13	0.77	0.35	0.43	0.30	0.32
	K ₂ O	wt %-dry	1.20	0.06	1.75	0.75	1.24	1.45	0.73
Boron		mg-B/kg	134	24	96	116	16	48	22

3. 4. 2 熱分解および燃焼時の石炭中ホウ素の揮発特性

石炭性状が大きく異なる石炭 A から石炭 C の 3 炭種を用いて、DTF にて窒素雰囲気と空気雰囲気における石炭からのホウ素の揮発率を調査した。各ガス雰囲気における試験炭からのホウ素の揮発率を Fig. 3-7 に示す。窒素雰囲気において、石炭 B では石炭中ホウ素の約 5%が揮発し、石炭 A と石炭 C では全く揮発していない。また、空気雰囲気における石炭からのホウ素の揮発率は、石炭 A から順に 69 %、91 %、51 %である。これらの結果より、石炭の燃焼過程において、ホウ素は、石炭中の揮発分が放出する熱分解時にはほとんど揮発せず、固定炭素の燃焼過程で揮発するといえる。また、本試験では同一条件で燃焼試験を行っていることから、燃焼時に石炭からホウ素が揮発する割合には、石炭性状の影響が大きいことがわかる。

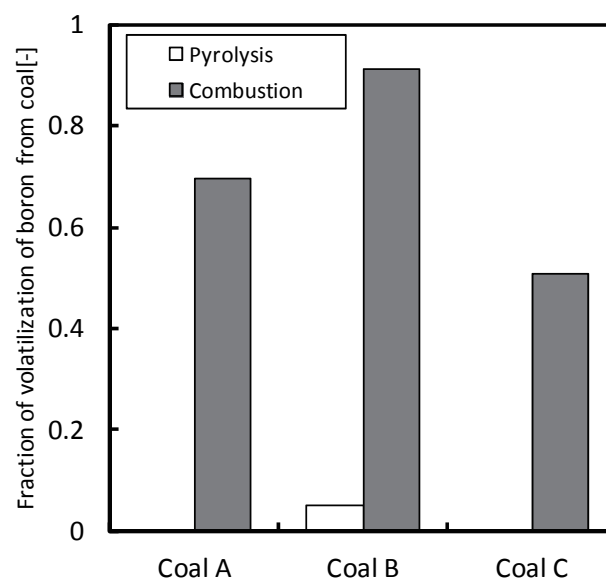


Fig. 3-7 Fraction of boron volatilization under the pyrolysis and combustion conditions

3. 4. 3 石炭中ホウ素の存在箇所と揮発性の関係

石炭は大きく揮発分、固定炭素分および灰分に分類できる。そこで、石炭燃焼に伴うホウ素の揮発に対して、ホウ素が石炭中の揮発分、固定炭素および灰分に存在する割合を検討した。なお、これまでの結果から、DTF の窒素雰囲気における試験結果から熱分解時に石炭からホウ素はほとんど揮発していないことから、石炭中の揮発分中にはホウ素は含まれていないと推定できる。

石炭 A、B、C 中のホウ素が可燃分（すなわちここでは固定炭素）と灰分に含まれる割合を、低温灰化装置を用いて測定した結果を Fig. 3-8 に示す。本図より、石炭中ホウ素の存在箇所は、石炭種により異なることがわかる。石炭中の固定炭素に含まれるホウ素は、低温灰化過程で放出し、燃焼過程では全量揮発すると考えることができる。そこで、固定炭素中のホウ素と Fig. 3-7 の燃焼過程での揮発率を比較したところ、燃焼によって揮発するホウ素の割合は、固定炭素中のホウ素の割合に比べて高いことから、燃焼過程でホウ素は、固定炭素中ホウ素に加え、石炭中の灰分に存在するホウ素の一部も揮発するといえる。

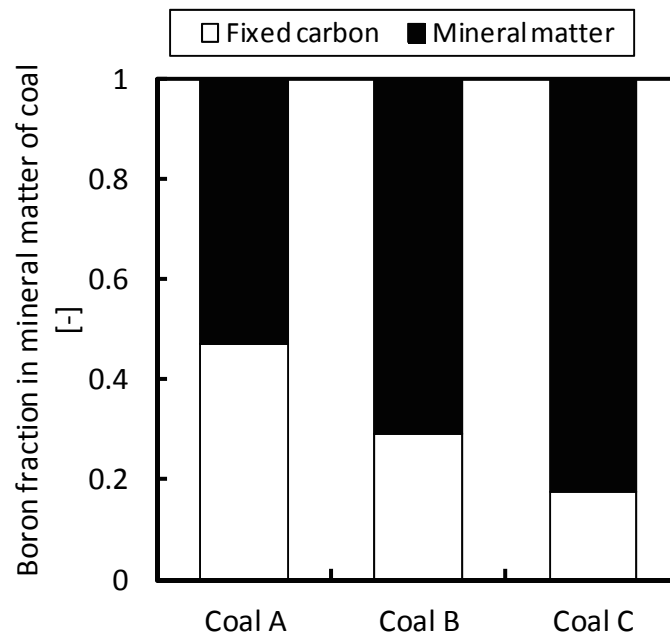
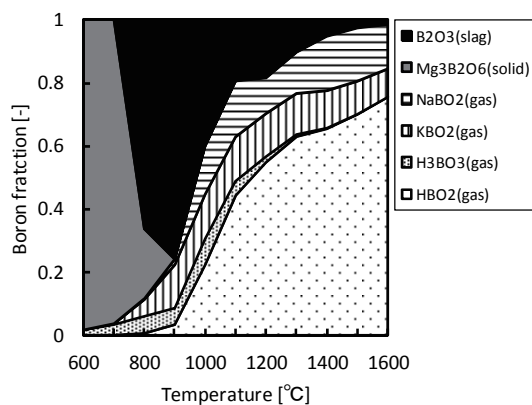


Fig. 3-8 Fraction of boron in the mineral matter for three types of coal

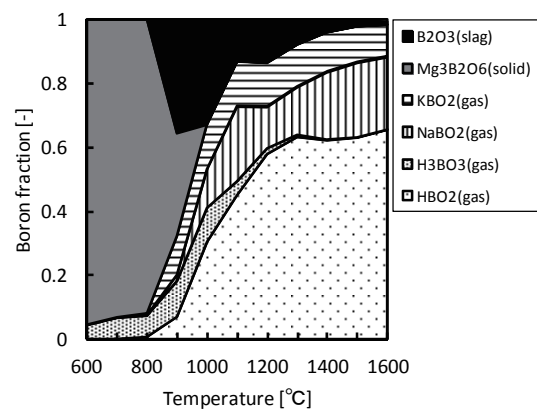
3. 4. 4 熱力学平衡計算を用いたホウ素揮発特性の推定

前節にて、石炭中灰分に存在するホウ素の一部が揮発することから、石炭中ホウ素の揮発特性の詳細な解明には、揮発特性に与える石炭灰組成の影響を評価する必要がある。そこで、本節では、まず、熱力学平衡計算を用いて微粉炭燃焼場におけるホウ素の化学形態を推定した。熱力学平衡計算には固相、液層、気相に加え、溶融層（スラグ相）の計算が可能である FactSage version 5.5 を利用して解析した。計算に使用した元素組成は、石炭 A、B、C の石炭性状を用いた。圧力は大気圧とし、温度は 600 から 1400 °C の範囲で 100 °C 毎に設定した。本計算におけるスラグの組成はホウ素化合物を含む SLAG-C を選択した。石炭火力発電所では、窒素酸化物の生成量を抑制するため、2 段燃焼が行われており、平衡計算では、空気比を燃焼条件の 1.24 に加え、2 段燃焼空気注入前の 0.8 でも行った。各試験炭の計算結果を空気比毎に Fig. 3-9 (a)から(c)に示す。なお、各ホウ素の化学形態の割合は、入

力したホウ素量に対する各化学形態のホウ素量であり、図中の(gas)はガス相、(solid)は固相、(slag)は熔融相を示す。本図より、いずれの計算結果でも、1000 °C以上の温度域において、気相のホウ素の化学形態はメタホウ酸(HBO_2)、ナトリウムやカリウムとの化合物であり、スラグ中にも三酸化二ホウ素(B_2O_3)として存在している。1000 °C以下の領域では、固相として、石炭 A、石炭 C ではホウ酸マグネシウムが、石炭 B ではホウ酸アルミニウムが生成している。また、空気比が 1.24 の場合に比べ、0.8 の場合にはスラグ中ホウ素の割合が高くなっている。スラグ中のホウ素の割合は、石炭 B、石炭 A、石炭 C の順に高く、絶対値に差はあるものの、Fig. 3-7 に示す空気雰囲気中のホウ素の揮発特性と同様な傾向を示している。燃焼場のガス温度は 1000 °C 以上であることから、燃焼場において石炭灰に残留するホウ素はスラグに溶け込み、 B_2O_3 として存在していると推定できる。また、一般的に、石炭灰の融点は酸化雰囲気中に比べ還元雰囲気で低くなることが知られており、同じ温度であればスラグ量は還元雰囲気の方が多くなるため、低空気比の条件でホウ素の揮発する割合が高くなる原因として、石炭灰の熔融性が影響していると考察できる。



Combustion air ratio=0.8



Combustion air ratio=1.24

(a) Coal A

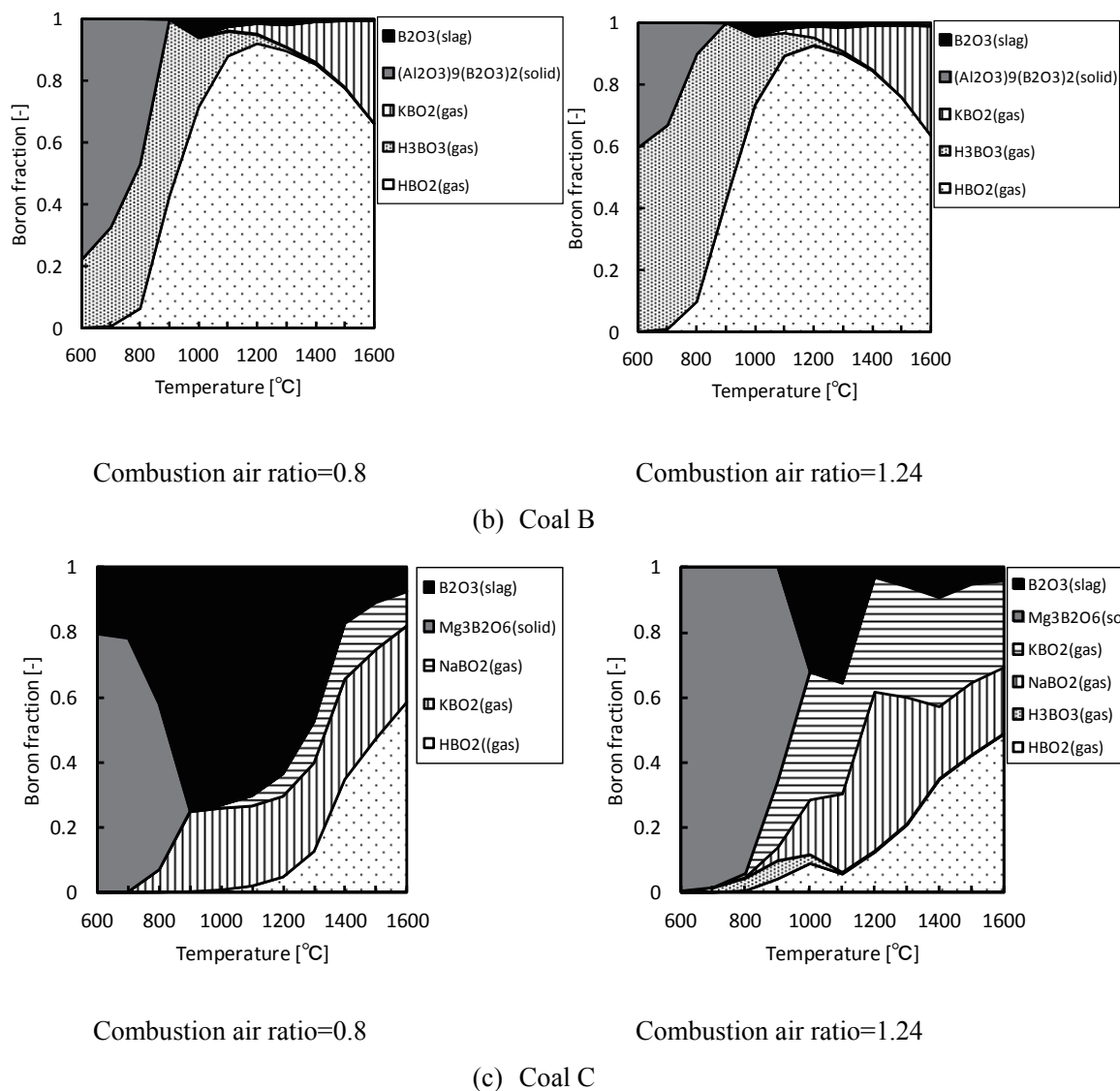


Fig. 3-9 Equilibrium calculation results of boron fractions for Coal A, B and C

3. 4. 5 石炭灰中ホウ素の化学形態

前項にて、熱力学平衡計算の結果、燃焼場にて石炭灰中に残留するホウ素の化学形態は B_2O_3 であると推定できた。そこで、実際の燃焼場において、石炭灰中に残留するホウ素の化学形態を確認するため、火炉下部の 1400 °C 程度から採取した石炭灰に含まれるホウ素の化学形態を、九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)の BL-12⁶⁾にて XAFS 測定より分析した。測定では、高温場から採取した石炭灰の他に、ホウ素の標準物質として、配位

数が異なるホウ酸 (H_3BO_3)、三酸化ホウ素 (B_2O_3)、ホウ酸カリウム($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、ホウ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)を測定した。 H_3BO_3 と B_2O_3 は 3 配位であり、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は 2 配位と 3 配位が共存し、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が 2 配位の割合が高い。高温場からの採取した石炭灰と各ホウ素標準物質の吸収端近傍の XAFS スペクトルを Fig. 3-10 に示す。全ての物質で第 1 ピーク位置は約 194 eV でほぼ一致しており、第 2 ピーク以降は、配位数が低いほど、低エネルギー側にシフトしている。高温場採取灰中ホウ素とホウ素標準物質のスペクトルを比較したところ、高温場採取灰のピーク位置のエネルギーは 194、202、212、220 eV にあり、標準物質の H_3BO_3 と B_2O_3 のスペクトルと良好な一致を示している。 H_3BO_3 は揮発性が高く、燃焼場では揮発すると推定できることから、高温場採取灰中のホウ素の化学形態は、熱力学平衡計算の結果同様、主に B_2O_3 であるといえる。

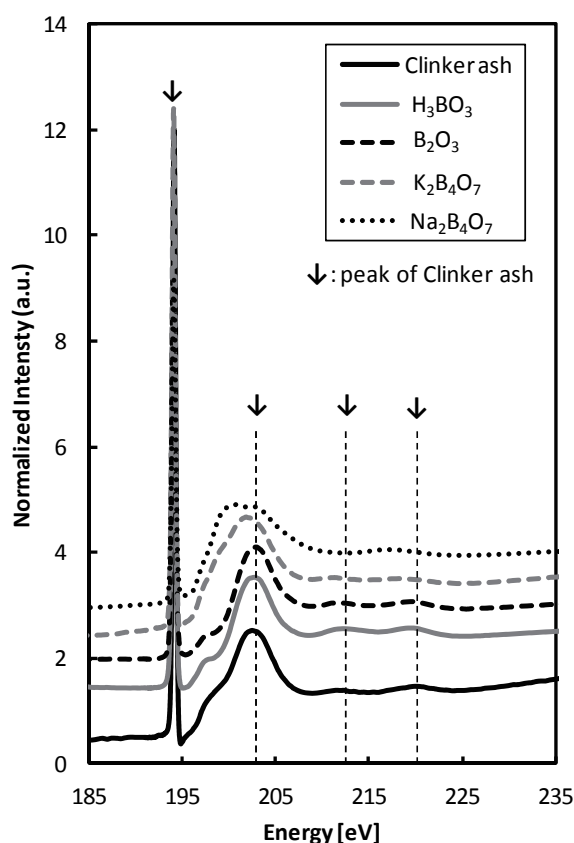


Fig. 3-10 XAFS spectra of boron in the ash particles and standard boron compounds

3. 4. 6 石炭灰の溶融性とホウ素の揮発特性との関係

前節までの検討では、石炭からのホウ素の揮発には、石炭灰の溶融性が大きく影響することを示した。そこで、FactSage の計算結果を用いて、石炭灰の溶融性とホウ素の揮発特性を検討した。溶融性に及ぼす石炭灰組成の影響のみを検討するため、炭素や酸素等の主要成分、石炭中ホウ素濃度および石炭灰含有率は石炭 A で一定とし、石炭灰組成は石炭 A から石炭 G のそれぞれの値にて計算した。計算で設定した空気比は、微粉炭燃焼で 2 段燃焼空気注入前の 0.8 とし、温度を 1000 °C で一定にした。熱力学平衡計算から求めた灰の溶融量と石炭からの揮発率を比較した結果を Fig. 3-11 に示す。本図より、熱力学平衡計算の結果でも、溶融する石炭灰の量が多いほど、石炭からホウ素の揮発する割合が減少していることがわかる。

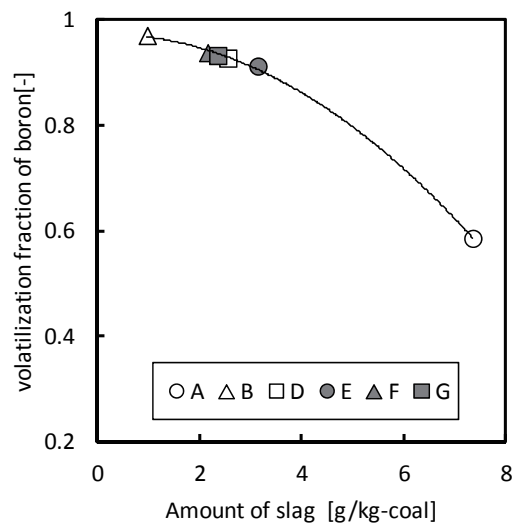


Fig. 3-11 Relationship between the amount of slag calculated and the volatilization fraction of boron obtained experimentally for each coal

3. 4. 7 石炭灰組成とホウ素の揮発率との関係

燃焼場において石炭灰が溶融する量は、石炭灰の融点が低く、石炭灰含有率が高いほど多くなる。また、石炭灰の融点は、石炭灰組成の分析値を用い Eq. (3.6)より算出される灰

のアルカリ率（B/A 比：Base/Acid 比）と相関があることが知られており⁸⁾、B/A 比が高いほど、石炭灰の溶融性は高い。

$$\text{B/A ratio} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2} \quad (3.6)$$

本検討では、石炭灰組成から算出できる石炭灰の溶融量を示す指標として、B/A 比と石炭中の灰分濃度の積を用い、DTF で得られた空気雰囲気における石炭からのホウ素揮発率との相関を検討した。なお、石炭灰中 Ca 濃度が高い場合、B/A 比と石炭灰の溶融性の相関が見られないため、本検討では、B/A 比と石炭の溶融性の相関が見られない石炭 A と石炭 C を除外した。その結果を Fig. 3-12 に示す。本図より、石炭燃焼によって石炭から揮発するホウ素の割合は、B/A 比と石炭中灰分濃度の積が大きいほど低くなり、両者には良好な相関がある。本結果から、微粉炭火力発電所で使用される石炭性状の範囲であれば、石炭灰組成から算出される B/A 比と石炭中灰分濃度により、燃焼時に石炭から揮発するホウ素の割合が予測できる。

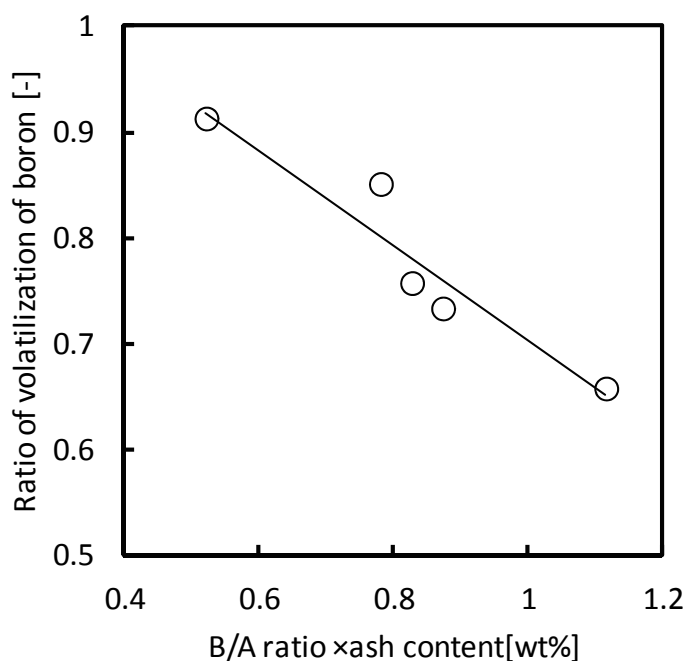


Fig. 3-12 Relationship between (B/A ratio) x (Ash content) and the volatilization fraction of boron in the drop tube furnace

つぎに、DTF を用いて明らかにした B/A 比と石炭中灰分濃度を用いるホウ素揮発率の指標が実際の石炭火力発電所に適用できるかについて検討した。石炭火力発電所において、石炭性状が異なる 7 炭種燃焼時に火炉の下部から排出される石炭灰（クリンカ灰）中のホウ素濃度からホウ素揮発率を算出し、その算出値と B/A 比と石炭中灰分濃度の積との関係を算出した結果を Fig. 3-13 に示す。なお、本図には、DTF の結果もあわせて記載している。

本図より、実際の石炭火力発電所におけるホウ素揮発率は、DTF の結果と同様に、B/A 比と石炭中灰分濃度の積と良好な相関が見られ、B/A 比と石炭中灰分濃度を用いたホウ素揮発特性の評価方法は、微粉炭火力発電所でも適用できるものと判断できる。また、発電所と DTF におけるホウ素の揮発率には大きな違いはなく、本指標は、燃焼炉の規模や燃焼方式等によらず、石炭の燃焼に伴うホウ素の揮発特性の評価に使用できるものとする。

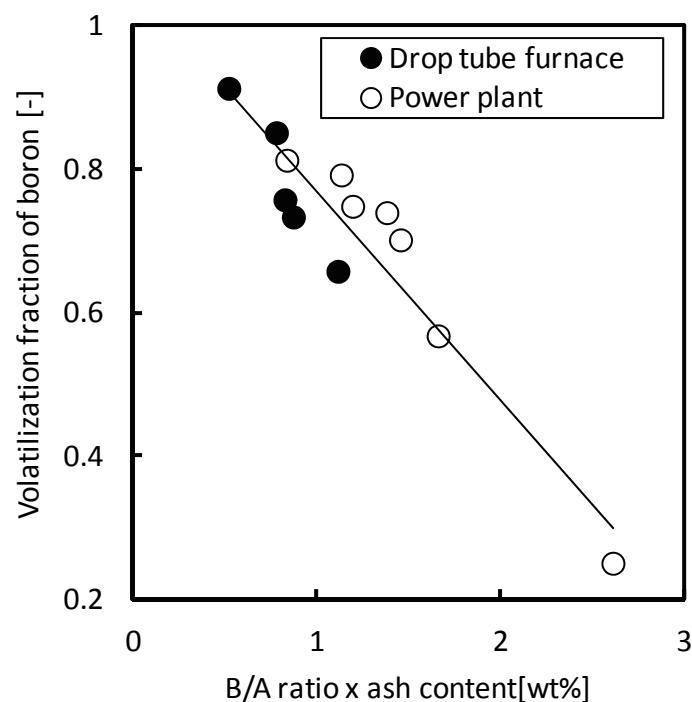


Fig. 3-13 Relationship between (B/A ratio) x (Ash content) and the volatilization fraction of boron in the drop tube furnace and the commercialized pulverized coal combustion boilers.

3. 5 排ガス温度低下によるガス状微量物質の石炭灰への移行特性

燃焼排ガス中の粒子状微量物質はほぼ全量集じん装置で捕集され、ガスとして通過した水溶性のガス状微量物質はほとんどが湿式の脱硫装置にて吸収される。そのため、微粉炭火力システムにおける微量物質の挙動解明には、集じん装置入口における微量物質のガスと粒子で存在する割合を明確にすることが重要である。集じん装置入口の形態を把握するためには、前節で述べた石炭燃焼に伴う微量物質の揮発特性に加え、火炉出口から集じん装置までの煙道におけるガス状微量物質の石炭灰への移行特性を検討する必要がある。

本節では、対象微量物質の排ガス温度低下に伴う石炭灰への移行特性を検討した。

3. 5. 1 石炭灰への移行特性に及ぼす排ガス温度の影響

煙道内のガス温度低下に伴うガス状と粒子状物質の存在割合の変化を検討するため、石炭燃焼試験炉およびDTFにて、排ガス温度の異なる測定箇所からガスを吸引し、対象微量物質の排ガス中におけるガス状微量物質と石炭灰に含まれる粒子状微量物質の割合を測定した。石炭燃焼試験炉の試験では、Fig. 3-3(b)に示す微量物質サンプリング装置を用いて、排ガス温度が400℃程度のカスクーラ出口のガスを吸引し、ダストの捕集温度を、リボンヒータ等を用いて脱硝装置と低温電気集じん装置の操作温度である350℃と140℃に温度調整し、各ダスト捕集温度における排ガス中のガス状および粒子状の微量物質濃度を測定した。また、DTFの試験では、1400℃で空気比が1.24の空気雰囲気中で石炭を燃焼させ、ダストを捕集する温度をプローブ先端の熱電対により監視しながら、プローブを昇降させて所定の温度になるよう設定した。設定温度としては、火炉出口温度を想定した1000℃、脱硝装置の操作温度の350℃、低温電気集じん装置の操作温度の140℃および各排煙処理装置間の煙道におけるガスと粒子状の割合の変化を検討するため、500℃、200℃の条件を加えた。

石炭燃焼試験炉およびDTFにおけるガス採取温度と、対象物質の粒子状の割合を Fig. 3-14 に示す。なお、本図の近似曲線は、DTF の結果より作成している。本図より、水銀とセレンは、排ガス温度の低下に伴い 500 °C 程度から石炭灰へ移行し始め、さらに低温側で石炭灰へ移行する割合が増大し、130 °C 程度では水銀とセレンは共に、約 40 % が石炭灰に含まれる粒子状として存在している。石炭火力発電所で用いられている電気集じん装置の操作温度は、高温 ESP で約 350 °C、低温 ESP で約 130 °C および低低温 ESP で約 90 °C であり、この結果から、水銀とセレンは、石炭火力発電所において、電気集じん装置の操作温度が低いほど、電気集じん装置で捕集される割合が増加すると推測できる。

一方、ホウ素は、石炭燃焼試験炉と DTF の試験結果ともに、1000 °C から 130 °C の温度低下による粒子状の割合にあまり変化がなく、本試験で用いた石炭では、全ての試験温度で 55 % 程度が粒子状物質として存在しており、煙道の排ガス中における粒子状ホウ素の割合には温度の影響は小さい。

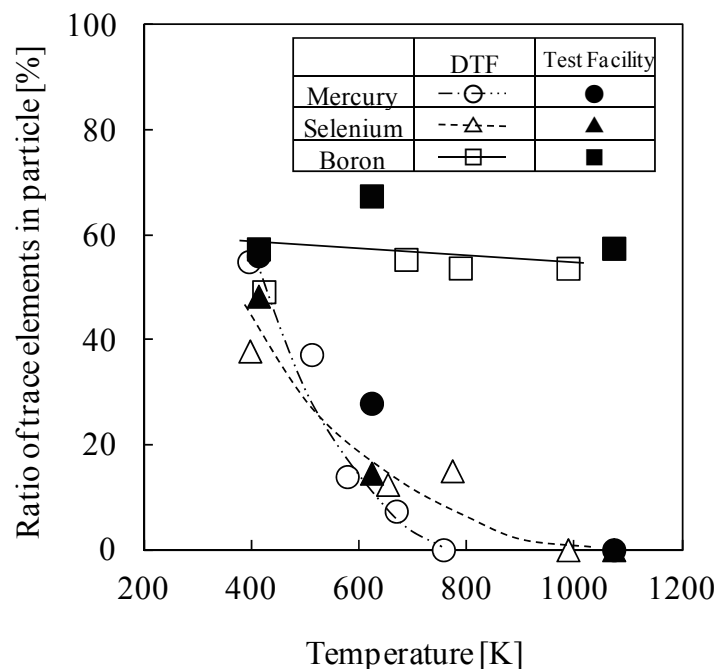


Fig. 3-14 Ratio of trace elements in particles at various temperatures

3. 5. 2 燃焼排ガス中ガス状微量物質の化学形態

排ガス中ガス状微量物質の石炭灰への移行には、排ガス中ガス状微量物質の化学形態によって大きく異なる。そこで、排ガス中のガス状微量物質の化学形態を推定するため、まず、供試炭性状と試験条件を用いて Fact Sage 5.5 による熱力学平衡計算にて、対象微量物質が燃焼排ガス中でガス状として存在できる化学形態を求めた。さらに、それらの化学形態が、50 °C から 350 °C の温度域でガス状として存在できる濃度（以下、平衡濃度）を計算し、DTF の各温度で測定した当該成分のガス状の濃度を比較した。燃焼排ガス中で測定された物質のガス状濃度に比べて平衡濃度の方が高い化学形態は、水銀では Hg と HgCl₂、セレンでは SeO₂、ホウ素では H₃BO₃ であり、それ以外の化学形態の平衡濃度は測定濃度に比べて極めて低かった。この結果から、排ガス中のガス状の水銀、セレンおよびホウ素の化学形態は、それぞれ Hg と HgCl₂、SeO₂ および H₃BO₃ で存在しているといえる。また、DTF 等を用いた燃焼排ガスの測定結果では、排ガス中のガス状濃度が平衡濃度に比べて低いにも関わらず、排ガス温度の低下に伴いガス状の濃度が減少していた。このことから、ガス状の対象微量物質の石炭灰への移行は、凝縮によるものではなく、熱力学平衡計算には反映されない石炭灰への吸着によるものと推定できる。

凝縮以外の石炭灰へのガス状微量物質の移行については、石炭灰成分との反応による化学吸収と、石炭灰中の未燃炭素分などへの物理吸着がある。水銀とセレンは、温度低下によって石炭灰へ移行する割合が高くなることから、化学吸収と物理吸着の両方が生じている可能性がある。一方、ホウ素は、温度低下によって石炭灰へ移行する割合が大きく変化しないことから石炭灰中の未燃炭素分への吸着の影響は少ない。なお、僅かではあるが、温度低下により粒子状に転換したガス状ホウ素は、主に石炭灰成分との反応により石炭灰へ移行したものとする。

3. 5. 3 ガス状ホウ素の石炭灰への移行特性に及ぼす石炭灰組成の影響

前節において、温度低下により石炭灰に移行するガス状のホウ素は、主に石炭灰成分との反応が主要因であると判断できるため、本節では、ホウ素を対象微量物質として、ガス状ホウ素を吸収する石炭灰中成分について、熱力学平衡計算および模擬燃焼排ガス発生装置を用いて検討した。

(1) 熱力学平衡計算による推定

石炭灰中成分の中で、煙道内においてガス状ホウ素と化合物を生成する可能性のある物質を、熱力学平衡計算ソフト (FactSage5.5) を用いた熱力学平衡計算により推定した。計算に用いた石炭性状の入力条件を Table 3-5 に示す。なお、ガス温度は煙道における反応性を検討するため 25 °C から 500 °C の範囲で変化させ、燃焼条件として、空気比を 1.24、圧力は 1 気圧に設定して計算した。

Table 3-5 Coal properties using Equilibrium calculation

	Input [mol]		Input [mol]
C	73.5	Ti	0.15
H	5.05	Fe	0.42
O	299.7	Ca	0.37
N	1105.4	Mg	0.05
S	0.27	K	0.04
Cl	0.047	Na	0.02
F	0.022	P	0.14
Si	2.62	Mn	0.006
Al	2.49	B	0.00081

熱力学平衡計算の結果、Fig. 3-15 に示すように、400 °C 以下の温度域では、アルミニウムと $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_3)$ の化合物を生成する可能性があることがわかる。しかし、熱力学平衡計算では、反応速度が考慮されておらず、本計算方法では、平衡状態で安定な化合物を生成する成分以外との反応を推定することはできない。そこで、アルミニウム以外でガス状ホ

ウ素と反応できる石炭灰中成分を推定するため、Table 3-5 の炭素からフッ素およびホウ素の入力値および計算条件は先述の計算と同一条件として、石炭灰組成のうち 1 成分の影響を熱力学平衡計算で評価した。すなわち、Table 3-5 の石炭灰組成を基に、着目する成分についてのみ変化させ計算した。その結果、ガス状ホウ素は、排ガス中で石炭灰中成分のアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムと化合物を生成した。

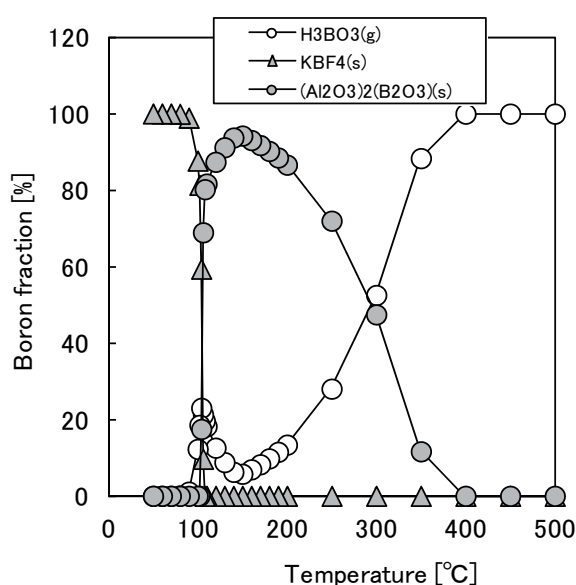


Fig. 3-15 Equilibrium calculation results of boron fractions

(2) 模擬燃焼排ガスを用いた移行特性の検討

熱力学平衡計算にてガス状ホウ素と排ガス中で化合物を生成すると推定された物質に対するガス状ホウ素の吸収量を、ガス状ホウ素を含む模擬燃焼排ガスを用いて検討した。本検討では、Fig. 3-16 に示すガス状ホウ素の標準ガス発生装置を用いた。煙道におけるガス状ホウ素の化学形態は、3.5.2 項で述べたように、ホウ酸であると考えられることができるため、恒温層にて 200 °C に加熱保温した配管内へ、ホウ酸の標準液を噴霧し、ガス状ホウ素を発生させた。ガス状ホウ素の濃度は、ホウ酸の標準液の濃度および噴霧量の調製により変え

ることが可能である。煙道内のガス状ホウ素濃度は1から10 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 程度であることから、本検討では、ガス状ホウ素の濃度を5 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 程度とし、模擬燃焼排ガス組成は、窒素ベースで、 CO_2 : 15 vol%、 O_2 : 4 vol%、 SO_2 : 500 ppm、 NO : 200 ppm、 HCl : 10 ppm、 H_2O : 8 vol%に設定した。ガス状ホウ素の吸収量の検討では、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウムの化合物として、石炭灰中の存在形態であるとされている酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO) および炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) を用いた。試験では、各成分を試料ホルダに0.2 g 充填し、模擬燃焼排ガスを1 L/min で1時間通ガスし、通ガス後の各試料中のホウ素濃度を定量した。また、熱力学平衡計算では推定できない灰中未燃分への吸収量を検討するため、活性炭についても、同様な試験を行った。熱力学平衡計算の結果では、石炭灰中成分との反応には温度の影響があるため、試料ホルダ出口のガス温度を、低低温電気集じん装置の操作温度である90℃から脱硝装置の操作温度である350℃に変化させ、石炭灰中の各成分のガス状ホウ素吸収量に及ぼす排ガス温度の影響をあわせて検討した。

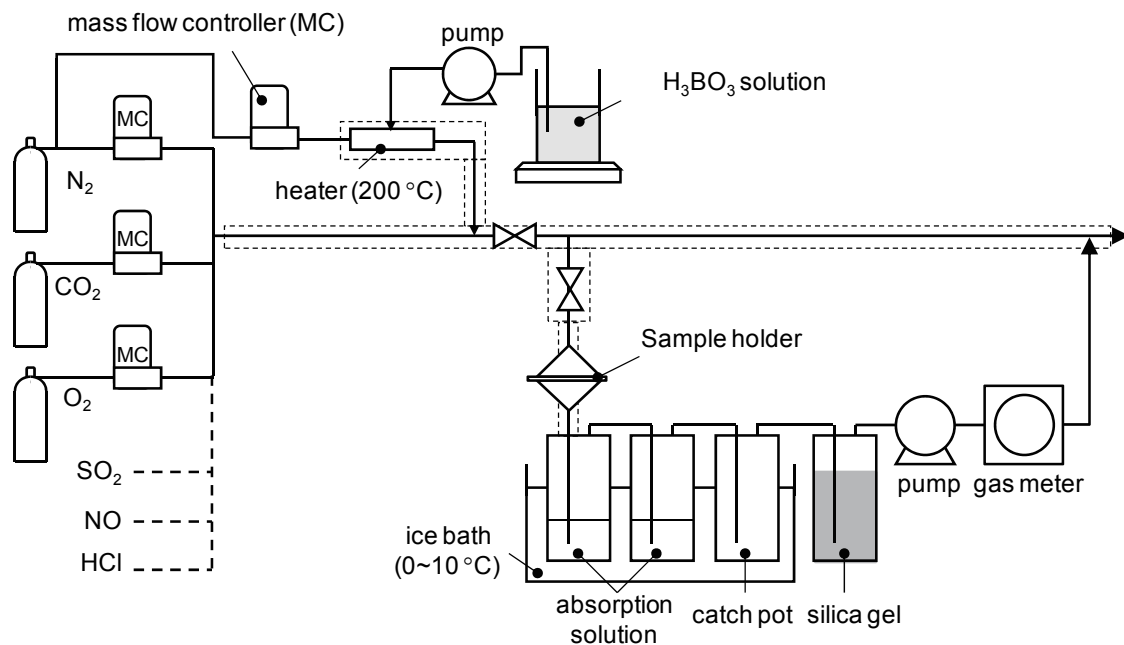


Fig. 3-16 Schematic of the tested apparatus for gaseous boron sampling

その結果、Fig. 3-17 に示すように、検討した全ての試料は、吸収量の違いはあるものの、ガス状ホウ素を吸収している。活性炭のホウ素吸収量は温度上昇に伴い少なくなり、200 °C 以上では、ほとんど吸収していない。それに対して、アルミニウムやマグネシウムのガス状ホウ素の吸収量は、本試験の温度範囲では温度が高いほど多くなり、350 °C 以上でもガス状ホウ素を吸収し、検討した成分の中では、マグネシウム化合物のガス状ホウ素吸収量が最も多くなっている。石炭灰中のマグネシウム等と反応したホウ素が温度低下によって石炭灰から再び揮発することは考え難いので、煙道内において、ガス状ホウ素は、高温域でマグネシウム等の石炭灰中のアルカリ成分と化合物を形成し、低温域では活性炭へ吸着しているものと推定できる。

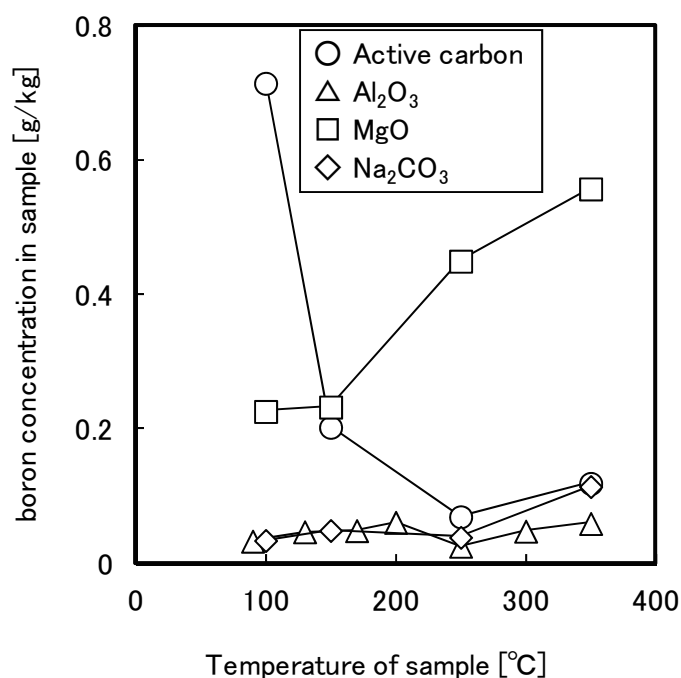


Fig. 3-17 Relation between gas temperature and boron concentration in various ash components

3. 6 結言

微粉炭火力システムにおける微量物質の挙動解明のため、DTF や石炭燃焼試験炉等を用いて、石炭燃焼に伴う石炭からの揮発特性、煙道排ガスにおけるガス状微量物質の石炭灰への移行特性を明らかにした。特に挙動が複雑なホウ素について、火炉内での石炭からの揮発特性に及ぼす石炭性状の影響因子を明確にするとともに、煙道でガス状ホウ素と反応する石炭灰中成分を特定し、以下の成果を得た。

(1) 石炭燃焼に伴い、石炭中の水銀とセレンはほぼ全量が揮発してガス状になった。これに対しホウ素は、石炭燃焼場においても一部石炭灰中に残存した。また、セレンとホウ素は、熱分解時と燃焼時では石炭から揮発する割合が異なることから、セレンとホウ素の石炭からの揮発には燃焼反応が関与しているといえる。

(2) 石炭燃焼に伴うホウ素の揮発特性について、ホウ素は燃焼過程で、主に固定炭素燃焼時に揮発し、一部は石炭灰中に残留する。高温場にて残留したホウ素は、石炭灰中で B_2O_3 の化学形態で存在し、燃焼時に熔融した石炭灰に取り込まれる。また、石炭燃焼に伴う石炭からのホウ素揮発割合は、石炭に含まれる石炭灰組成である灰のアルカリ率 (B/A 比 : Base/Acid 比) と石炭中灰分濃度の積と良好な相関があった。

(3) 燃焼排ガス中でガスとして存在するホウ素の化学形態はガス状のホウ酸であり、これは温度低下とともに僅かながら石炭灰に移行する。一方、煙道の 200 °C 以上の高温域では、主に石炭灰中のマグネシウム等のアルカリ分との反応により石炭灰に移行し、200 °C 未満の低温域では石炭灰中の未燃炭素等へ吸着する。

Literature cited

- 1) 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、平成 14 年 11 月
- 2) 日本規格協会, “排ガス中の水銀分析方法” JIS K0222 (1997)
- 3) 日本規格協会, “排ガス中のほう素分析方法” JIS K0081 (2012)
- 4) 野田直希、伊藤茂男、植木保昭、義家亮、成瀬一郎, “石炭燃焼排ガス中ガス状ほう素の測定法開発” 化学工学論文集, 38(3), 183-188 (2012)
- 5) 野田直希、伊藤茂男、谷田幸次、星野宗弘, “ガス状水銀の化学形態別連続分析計の開発”, リガクジャーナル, 37(1), p.34-39 (2006)
- 6) Kyushu Synchrotron Light Research Center, <http://www.saga-ls.jp/?page=206>
- 7) Gordon Couch “Understanding slagging and fouling in pf combustion” IEA Coal Research, ISBN 92-9029-240-7 (1994)
- 8) 菅原弘次、近藤晶夫、秋山勝哉、朴海洋, “石炭火力発電所におけるボイラ内灰付着およびクリンカの発生抑制技術” 神戸製鋼技報, 60(1), 50-54 (2010)

第4章 総 括

石炭資源は、世界中に広く分布しており、また、他の化石燃料と比較しても可採埋蔵量が豊富であることから、今後も重要な1次エネルギー資源である。しかし、石炭には、炭素や水素という可燃分の他に、重金属類が微量に含有しており、これら物質の石炭利用プロセスからの排出に対して、脱硫排水中濃度の基準や、石炭灰の有効利用の際の含有量基準等が設定されている。石炭中の微量物質の中で、水銀、セレンおよびホウ素は、一般的に揮発性が高いため、燃焼に伴い石炭からガス相に移行し、煙道内でガス状の一部が石炭灰に付着する。石炭灰に付着した物質は集じん装置で除去され、ガスとして通過した物質の大半は、0 価のガス状水銀を除き、湿式の脱硫装置にて捕集される。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必要がある。しかし、燃焼排ガス中でガスと石炭灰に移行する割合が石炭性状によって大きく変化することや、排ガス中のガス状微量物質の高精度な測定法がないことから、微粉炭火力システム内の詳細な挙動は未だ明確でなく、その解明が望まれている。

本研究では、石炭中の微量物質の中で揮発性が高い水銀、セレンおよびホウ素の微粉炭火力システムにおける挙動の解明を目的とし、挙動解明に必要な化学形態別水銀連続分析手法や排ガス中のガス状セレンとホウ素の高精度測定法の確立を図ると共に、その測定法を用いて対象微量物質の石炭燃焼に伴う揮発特性、ガス温度低下に伴う石炭灰への移行特性の把握を行った。また、特に複雑な挙動を示すホウ素については、石炭からの揮発性や石炭灰への移行特性に及ぼす石炭性状の影響把握を実施した。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、微粉炭火力システムにおける微量物質挙動の詳細解明に必要な燃焼排ガス中のガス状水銀の化学形態別連続分析手法および排ガス中のガス状セレンとホウ素の高精度測定法を確立し、各測定法の実際の燃焼排ガスへの適用性の検証を加え、以下の成果を得た。

(1) 燃焼排ガス中ガス状水銀を、0 価水銀と 2 価水銀に分別し、連続測定できる手法を確立し、その手法が排ガス中水銀測定の公定法と同等の精度で測定できることを明らかにした。また、本手法は、排ガス中のガス状の化学形態をオンラインで測定でき、JIS 等の公定法に比べて応答速度がはるかに優れ、水銀の反応性の詳細検討にも使用可能である。

(2) JIS 等に規定されているガス状セレン測定法では、排ガス採取時にガス状セレンが、排ガス中の水分や SO_2 により 0 価のセレンに還元され、配管に強固に付着するため、この測定法を燃焼排ガス中ガス状セレンの測定に用いても、十分な精度が得られないことを明らかにした。ガス採取時に配管に付着したセレンは、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液での洗浄により全量回収することができ、この付着セレンの洗浄回収工程を加えることにより、燃焼排ガス中のガス状セレンを精度良く測定できる方法を確立した。

(3) 排ガス中のガス状ホウ素の測定に使用する吸収液は、妨害成分の影響がない硝酸酸性過酸化水素水溶液が最適であった。また、排ガスとの接触面を石英ガラスや四ふっ化エチレン樹脂とし、 130°C 以上に加熱保温することにより、燃焼排ガス中のガス状ホウ素濃度を高精度な測定ができることを明らかにした。

第 3 章では、微粉炭火力システムにおける水銀、セレンおよびホウ素の挙動の詳細解明を行うため、第 2 章にて確立した測定手法を用いて、石炭燃焼試験炉等において、石炭燃

焼に伴う石炭からの微量物質の揮発特性、煙道排ガス中でのガス状微量物質の石炭灰への移行特性を検討した。複雑な挙動を示すホウ素については、それらの特性に及ぼす石炭性状の影響を詳細に把握した。これらの成果は、以下のようにまとめられる。

(1) 石炭燃焼に伴い石炭中の水銀とセレンはほぼ全量がガスへ揮発するが、ホウ素は、石炭燃焼場においても一部石炭灰中に残存する。また、水銀の石炭からの揮発は温度条件のみで決定され、セレンとホウ素の石炭からの揮発には温度だけでなく石炭の燃焼反応も関与している。

(2) 石炭中のホウ素は、燃焼過程において、主に固定炭素燃焼時に揮発し、揮発しないホウ素は溶融した石炭灰に取り込まれ、石炭灰中で B_2O_3 の化学形態で残留する。また、石炭灰組成から算出できる灰のアルカリ率 (B/A 比 : Base/Acid 比) と灰分含有率により、石炭燃焼に伴う石炭からの揮発割合が推定可能である。

(3) 燃焼排ガス中でガスとして存在するホウ素の化学形態はホウ酸であり、煙道の 200℃ 以上の高温域では主に石炭灰中のアルカリ分との反応により石炭灰に移行し、200℃ 未満の低温域では石炭灰中の未燃炭素等へ吸着する。

本研究では、石炭中の水銀、セレンおよびホウ素の微粉炭火力システムにおける挙動解明を行った。世界的にも環境に対する関心は、なお一層高まることが予想される。我が国では、今後、従来以上に様々な性状の石炭が使用されと考えられ、本研究で対象としなかった物質についても検討が必要となる可能性がある。しかし、対象物質が増えても、着実に分析法の精度を上げ、挙動に及ぼす影響因子を詳細に検討することにより、その対策を確実に開発することができる。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文を取りまとめるにあたり、終始、懇切なご指導を頂きました名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻環境・エネルギー工学講座の成瀬一郎教授、義家亮准教授、ならびにエコトピア科学研究所エネルギー科学研究部門の植木保昭助教に、深く謝意を表します。

本論文を査読して頂きました名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻環境・エネルギー工学講座の山下博史教授、ならびにマイクロ・ナノシステム工学専攻マイクロ・ナノ機械科学講座の吉川典彦教授には、大変貴重な御助言を頂き、心より感謝致します。

本研究を進めるに当たり、高橋毅エネルギー技術研究所長、佐藤幹夫首席研究員、渡辺隆夫研究参事には暖かい励ましとご指導を頂き、感謝の意を表します。さらに、エネルギー技術研究所三巻利夫前所長には、大学院入学に関して、暖かい御理解と御配慮を頂き、感謝の意を表します。

また、エネルギー技術研究所の牧野尚夫首席研究員、伊藤茂男副所長には、本研究の企画段階から、長年の間、直接、研究のご指導を頂き、本研究をまとめるに当たっても暖かく見守って頂き、心より感謝致します。

エネルギー技術研究所の白井裕三上席研究員、松田裕光上席研究員、知財センターの中山稔夫副所長には、本研究の推進を図って頂き深く感謝致します。

本研究の実施に当たっては、エネルギー技術研究所の布川信主任研究員、栃原義久主任研究員、山口哲正主任研究員、ならびに秋保広幸主任研究員の多大なご協力を頂き、深く感謝致します。また、試験時の装置の運転およびデータの取得において、(株)電力テクノシステムズの相澤恒人氏、岩崎充氏、および白石哲朗氏のご協力を頂き、御礼申し上げます。

最後に、本研究を取りまとめるのにあたり、長期間を費やし、皆様にご心配をお掛けしたことについて、心からお詫び申し上げるとともに、皆様の暖かい励ましと、ご指導に対して、再度深く感謝の意を表します。

論文目録

(Thesis list)

論文題目	公表の方法及び時期	著者
I. 学会誌等		
1. The release and behavior of mercury, selenium and boron in coal combustion	Journal of Powder Technology, 180, 227-231 (2008)	N. Noda, S. Ito
2. 石炭燃焼排ガス中ガス状ホウ素の測定法開発	化学工学論文集, 38(3), 183-188 (2012)	野田 直希 伊藤 茂男 植木 保昭 義家 亮 成瀬 一郎
3. Volatilization characteristics of boron compounds during coal combustion	Proceedings of the combustion Institute, 34, 2831-2838 (2013)	N. Noda S. Ito Y. Nunome Y. Ueki R. Yoshiie I. Naruse

II. 国際会議		
1. Development of continuous mercury speciation monitor	6 th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, (2001)	N. Noda S. Ito K. Marumoto
2. Development of continuous speciation monitor of mercury and its application to coal combustion flue gases	Conference on Air Quality III, (2002)	N. Noda S. Ito
3. Development of continuous mercury monitor with dry speciator applied to combustion flue gases	21 th Annual International Pittsburgh Coal Conference (2004)	N. Noda S. Ito K. Tanida
4. The release and behavior of mercury, selenium and boron in coal combustion	6 th International Symposium and Exhibition on Gas Cleaning at High Temperature, (2005)	N. Noda S. Ito
5. Behavior of mercury, selenium and boron in coal combustion	6 th International Conference in Clean Coal Technology and Fuel Cell, (2010)	N. Noda H. Matsuda S. Ito
6. Determination of the mass concentration of gaseous boron and selenium compounds in flue gas	11 th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry, (2011)	N. Noda S. Ito
7. Volatilization characteristics of boron compounds during coal combustion	The 34 th International on Combustion Symposium (2012)	N. Noda S. Ito Y. Nunome Y. Ueki R. Yoshiie I. Naruse

Ⅲ. その他		
1. ガス状水銀の化学形態別連続分析計の開発	リガクジャーナル, 37, 34-39 (2006)	野田直希 伊藤茂男 谷田幸次 星野宗弘
2.排ガス中ガス状ホウ素とセレンの測定法の開発	化学工学会 第41回 秋季大会(2009)	野田直希 秋保広幸 松田裕光 伊藤茂男 義家亮 成瀬一郎
3.石炭燃焼に伴うホウ素の揮発特性	日本エネルギー学会 第46回 石炭科学会議(2009)	野田直希 松田裕光 伊藤茂男 植木保昭 義家亮 成瀬一郎
4.排ガス中ガス状セレン測定法の規格化に関する検討	第2回 Spring-8 産業利用報告会 合同コンファレンス (2010)	野田直希
5.燃焼排ガス中ガス状ホウ素、セレン測定法の開発	日本学術振興会石炭・炭素資源利用技術第148委員会 第131回研究会(2011)	野田直希

