

石炭燃焼排ガス中の気体状水銀，ひ素およびセレンの定量分析

加藤 徳雄*

Determination of vapor-phase mercury, arsenic and selenium in the flue gas of a coal-fired power plant.

Norio KATOH

Abstract

A sampling and analytical procedure based on JIS impinger sampling methods was studied for determining vapor-phase concentration of Hg, As and Se in the flue gas of a coal-fired power plant. By evaluating the recovery of these elements when spiked in an absorbing solution which absorbed a gas imitating the coal-fired flue gas, the chemical procedures for sample preparation were established. Gaseous elements emitted by the combustion of NIST coal standard samples in a laboratory scale electric furnace were introduced into absorbing solutions in impingers. The recovery of these elements were 94~103% except for As. As remained in the ash on a combustion boat. Improved sampling and procedures were applied to the air pollution control equipment of a coal-fired power plant. The total percentage of these elements present in the vapor phase down stream of electrostatic precipitator was: Hg, 53% ; As, <0.4% ; Se, 3.8% .

Key words : Vapor-phase concentration , Mercury , Arsenic , Selenium , Coal-fired power plant

序 文

環境への社会的な関心が高まる中で、欧米では石炭火力発電所から排出される水銀などの微量有害元素が注目されている。石炭中には水銀 (Hg)，ひ素 (As)，セレン (Se) などの有害元素が含まれており、石炭利用の拡大に伴いこれらの排出量の増大が懸念されている。これらの微量有害元素は石炭の燃焼に伴いボイラ内で気化し、ガス温度の低下とともに気化したもののが大半が石炭灰に凝縮して粒子状で存在し、一部の低沸点成分は気体状で存在する。粒子状となった物質のほとんどは電気集塵器で石炭灰とともに除去され、さらに湿式脱硫装置において一部が除去される。気体状の微量元素は電気集塵器を通過するが、大部分は湿式脱硫装置で除去され、煙突から大気に排出される割合は極めて少ないと考えられる¹⁾。しかし、有害化学物質に対する環境規制強化に対応して石炭燃焼ボイラからの排出実態把握および環境評価のため、気体状有害元素の正確な分析法が必要とされている。本研究で対象とした有害元素は排ガス中では気体状で存在する割合が他の元素に比べ高いと言われている Hg, As および Se の3元素とした。これらのサンプリングは JIS

法^{2,3)}を参考にして、サンプリング装置を開発し、実験室規模で気体状有害元素を発生させてその回収率を確認した。その上で石炭火力発電所の煙道ガスに適用した。なお、気体状とは孔径0.3 μ mのフィルターを通過したものを言う。

方 法

1 研究実施場所および薬品

本研究を実施した場所は、石川島播磨重工業(株)技術研究所である。

(1) 薬品

使用した水は Barnstead 社製超純水製造装置で精製したものをを用いた。塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸、過マンガン酸カリウム、塩化ヒドロキシアニモニウムは和光純薬工業製有害金属測定用試薬を用いた。塩化不揮 (II) 二水合物は同社製精密分析用を、テトラヒドロほう酸ナトリウムは同社製原子吸光分析用、亜鉛は同社製ひ素分析用、Hg, As, Se の標準液 (1000 μ g/ml) は同社製原子吸光用標準液を用いた。三酸化二ひ素 (As₂O₃) および二酸化セレン (SeO₂) は JMC 社 Specpure を用いた。

*愛媛県立医療技術大学保健科学部看護学科

(2) 模擬ガス

二酸化炭素31.2vol%，二酸化硫黄1170vol ppm，酸素7.74vol%，窒素ベースの4成分混合ガスで、使用時に窒素と1：1に希釈した。この希釈ガスは石炭燃焼ボイラのエアヒーターにおける組成と同じである。

2 サンプルング装置の製作

気体状有害元素の捕集法は試料ガスを吸引採取し、吸収瓶法およびドライアイス冷却法により捕集する方法を検討した。

(1) 吸収瓶法

JIS³⁾では気体状 Hg、As および Se の捕集には共通して吸収瓶法が採用されている。水銀については乾式の金アマルガム捕集法⁴⁾があるが、本研究では JIS が規定する吸収液を用いて吸収捕集する方法を検討した。図1に示すサンプルング装置を製作するにあたり下記に示す点を特に配慮した。

- ① 試料ガスが接触するサンプルング装置からの汚染を少なくするために、吸収液に至るまでのガス接触部は石英ガラス製とした。
- ② 煙道中に差し込む試料ガス採取管は、採取管内壁での凝縮を防ぐため加熱型とし、排ガス温度と同温に加熱保温した。
- ③ ダスト捕集部は粒径0.3 μm 以上のダストを捕集するため、小型サイクロン、ダストチューブおよびフィルター（孔径0.3 μm 、石英繊維製）を組み合わせて、高ダストガスの長時間サンプルングに耐えられるようにした。
- ④ 吸収瓶は二重構造とし冷却水を循環させ吸収効率を高めかつ作業性を良くした。
- ⑤ ダスト捕集部を排ガス温度と同温に加熱保温するため専用の小型マントルヒーターを製作し、運搬や作業がしやすいようにした。
- ⑥ 吸収瓶のガラスフィルターは木下式ボールフィルターを用い、目の荒さをG1とした。

(2) ドライアイス冷却法

JISの吸収瓶法は分析対象元素毎に吸収液組成が異なるため、サンプルングの現場には各種の吸収液を用意することが必要になる。そこで一度に全元素を捕集する可能性を検討するため、ドライアイス-エタノールを冷媒として試料ガスを冷却し、気体状元素を凝縮捕集する方法を検討した。ガス捕集部は試料ガスを約5℃に冷却し予め水分を除く装置と約-72℃に冷却する部分で構成した。

結果および考察

1 分析方法の選択

吸収液に捕集される気体状有害元素濃度は極めて微量であるので、検出限界のより低い方法を用いることが必要である。そこで採用可能な分析方法について分析機器の最高感度が得られる最適条件を選択し、検出限界を求めた。結果を表1に示した。

(1) 水銀

JIS⁴⁾の湿式吸収法は試料ガス中の気体状 Hg を硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液に吸収捕集する。同時に吸収される有機物などを加熱分解後、吸収液中の Hg を還元し、この溶液に通気して発生する Hg を原子吸光法によって定量する。JIS では Hg の還元気化方式に密閉循環方式と開放送気方式が並記されているので両方式を比較した。表1に示すように密閉循環方式の検出限界が開放送気方式より低い。さらに繰り返し精度（変動係数、繰り返し数5回）は10 μg でそれぞれ1.2%および4.7%であった。この2点で優れる密閉循環方式を採用した。

(2) ひ素

JIS³⁾では吸収液中に捕集した As を水酸化鉄（Ⅲ）と共沈させて分離濃縮したのち酸に溶解させ、As を還元して水素化ひ素として選択的に分離発生させ検出器に送る方式を規定している。As の還元剤としてテトラヒドロほう酸ナトリウム（NaBH₄）および亜鉛（Zn）を用いて、表1に示す4つの分析法についてそれぞれの最適分析条件で

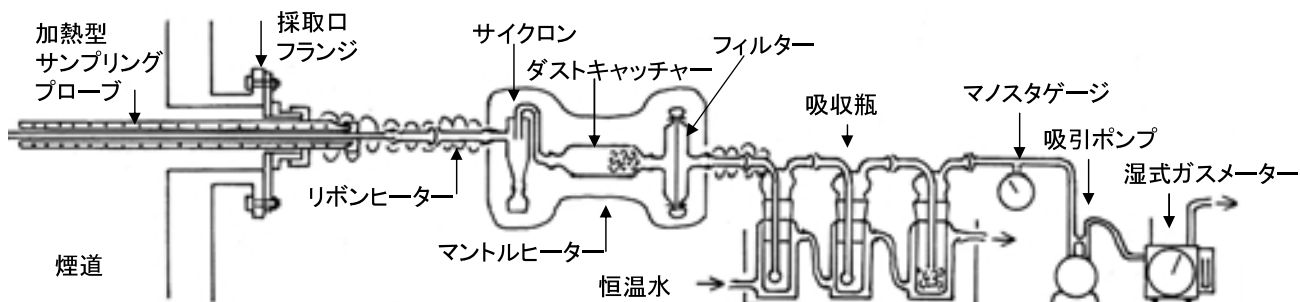


図1 気体状有害元素のサンプルング装置

検出限界を求めた。As の分析方法は最も高感度で操作性も良い NaBH₄還元水素化合物発生-ICP 発光分析法を採用した。

(3) セレン

Se の定量法として JIS²⁾に規定する原子吸光法と3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法の最適分析条件を選定し、検出限界を求めた。原子吸光法の助燃ガスを空気とアルゴン、燃料ガスをアセチレンと水素として検出限界を求めたところ、アルゴン-水素のフレイムが最も高感度であった。Se の検出限界の比較を表1に示した。

Se の分析方法は高感度で操作性も良い3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法を採用した。

表1 分析方法の検出限界

元素	分析方法	検出限界 (ng/ml)
Hg	密閉循環方式還元気化原子吸光法	0.01
	開放送気方式還元気化原子吸光法	0.02
As	NaBH ₄ 還元水素化合物発生 - ICP 発光分析法	1
	NaBH ₄ 還元水素化合物発生 - 原子吸光法	4 × 10
	Zn 還元水素化合物発生 - 原子吸光法	5
	Zn 還元水素化合物発生-ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	5 × 10
Se	原子吸光法 (Ar-H ₂ フレイム)	5 × 10
	3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法	5

2 試料調製法の検討

石炭燃焼排ガスを導入した吸収液には有機物や多くの複雑な成分が共存するので、有機物を分解しさらに目的元素を分離濃縮する試料調製操作が必要である。そこで模擬ガスを流量1.0 l/min で約500 l を吹き込んだ模擬ガス吸収液に、分析対象元素の標準液を添加した模擬吸収液を試料としてその回収率を求めることにより、試料調製法を検討した。

(1) Hg 試料溶液の調製法

排ガス中の Hg 分析方法についての JIS⁴⁾では、吸収液に捕集された有機物や還元性物質を酸化分解するとき、Hg の揮散防止のため環流冷却器 (ジムロート型, 全長約30 cm) を必要としている。しかし、排水の JIS K 0102⁵⁾では同様の有機物の分解に、環流冷却器を必要としていない。そこで、模擬吸収液を用いて、環流冷却器の有無を比較した結果、両方法に差は認められなかった。そこで環流冷却器を必要としない K 0102 の方法を採用した。

(2) As 試料溶液の調製法

As の試料調製法は、吸収液中の有機物などの酸化分解とその後の鉄共沈分離から成り立っている。吸収液中の

有機物の酸化分解のため排ガスの JIS³⁾では硫酸・硝酸・過塩素酸による加熱白煙処理を行っている。一方排水の JIS⁵⁾では硝酸・過マンガン酸カリウムで酸化分解する方法を採用している。そこで2つの試料調製法を模擬吸収液および As 標準液を試料として比較した。As 標準液は上記の試料調製法を全く行わないもので、JIS の検量線作成操作に相当する。結果を図2に示した。

図2より、試料調製を行った試料の発光強度は行わない標準液よりもは2~15%低下している。これは調製試料と標準液の粘度の違いに起因する ICP における試料噴霧量の差によるものか、または試料調製中の As の一部損失が考えられる。そこで検量線作成用標準液と吸収液の試料調製を同時に同じ操作で行う必要がある。このことにより両者の粘度を同じにし、損失があればその損失レベルを同じにすることができる。

また、2つの試料調製法による発光強度に大きな差は認められなかったので、排ガスの JIS に従い硫酸・硝酸・過塩素酸による加熱白煙処理、鉄共沈、NaBH₄還元-ICP 発光分析法によった。

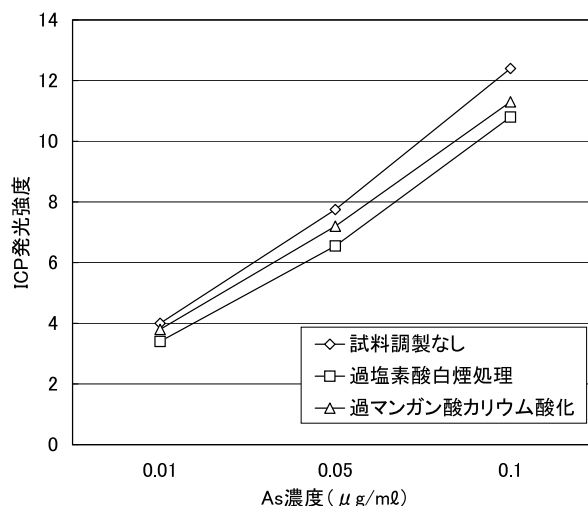


図2 ひ素の試料調製法の比較

(3) Se 試料溶液の調製法

① 3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法の発色条件の検討

JIS の Se 分析法の概要は次の通りである。Se を水酸化鉄 (III) と共沈させ、妨害物質から分離するとともに濃縮する。EDTA を加え、pH1.5~2.0とした後、発色剤の3,3'-ジアミノベンジジンを加えて Se 錯体を生成させる。溶液の pH を6に調整し、トルエンで錯体を抽出し、その黄色の吸光度を測定して Se を定量する。

この方法の検量線は測定の都度変動が大きかった。この変動の原因は発色操作にあり、発色反応に影響を与える最大の因子は、発色剤添加後の加熱温度と加熱時間で

ある。JIS では10分間の沸騰水浴上加熱、その後流水で冷却としているが、文献⁶⁾によると7分間以上保持すると呈色物質が分解し始めるとしている。そこで予め煮沸しておいた煮沸水浴上で6分間加熱後直ちに流水中で室温まで冷却した。黄色の呈色物質は直射日光にあたると退色すると言われているので、あとの操作は直射日光を避けて速やかに行った。これらの操作により検量線の変動は減少した。

② 過塩素酸白煙処理による Se の損失

JIS³⁾では、吸収液中の有機物を酸化分解するため過塩素酸の白煙処理をした後、鉄共沈法により Se を分離濃縮している。平野⁷⁾によれば Se は過塩素酸による加熱によって5~90%の揮散がある元素とされている。そこで Se 標準液を試料として過塩素酸の白煙処理の有無について検量線の傾きを比較すると、過塩素酸の白煙処理をした場合は傾きが約3分の1に減少した。すなわちこの処理により、一定の割合で Se の損失があると考えられる。そこで学振法⁸⁾に従い、有機物の分解に用いる酸を過塩素酸から硫酸に換えて、同様に硫酸の白煙処理の有無について検量線の傾きを比較した。硫酸による白煙処理では処理しない場合と吸光度はほぼ同じで、検量線の傾きは全く減少せず、Se が揮散しないことを確認した。さらに Se 標準液を5段階濃度で添加した模擬吸収液および同じ濃度の Se 単一成分標準液を試料として、硫酸白煙処理、鉄共沈分離、3,3'-ジアミノベンジジン吸光度法により吸光度を比較した。その結果、5段階濃度とも模擬吸収液と標準液の吸光度はほぼ同じであった。したがってこの試料調製法によって模擬吸収液中の共存成分は Se の妨害にならない。

3 標準物質による分析法の正確さの確認

改良した試料調製法により正確な分析が可能であることを確認するため、NIST 標準物質中の微量の Hg, As および Se を定量した。その結果を表2に示した。

石炭標準物質 (NIST1630および1632a)、石炭灰標準物質 (NIST1633a) および標準液 (NIST1643a) 中の3元素

表2 標準物質による正確さの確認

対象元素	標準物質名	認証値	測定値	繰り返し数(回)	相対誤差 (%)
Hg	NIST1630(石炭)	0.13μg/g	0.13μg/g	5	0
	NIST1633a(石炭灰)	0.16μg/g	0.18μg/g	4	13
As	NIST1643a(水)	0.076μg/ml	0.074μg/ml	2	-2.6
	NIST1632a(石炭)	9.3μg/g	9.7μg/g	6	4.3
	NIST1633a(石炭灰)	145μg/g	132μg/g	3	-9
Se	NIST1643a(水)	0.011μg/ml	0.011μg/ml	2	0
	NIST1632a(石炭)	2.6μg/g	1.9μg/g	2	-19
	NIST1633a(石炭灰)	10.3μg/g	8.7μg/g	2	-16

について、認証値と測定値はほぼ一致し十分な正確さで分析が可能であることを確認した。

4 吸収瓶法の回収率の検討

排ガス中の気体状有害元素が吸収液により吸収捕集が行われるかを確認するため、気体状有害元素を発生させ、吸収液に導入し回収率を求めた。回収率は、気体発生用の有害元素の採取量に対する吸収液中などの定量値の割合をいう。回収率によって有害元素の捕集を含めた分析法の正確さを評価しようとした。

気体状有害元素の発生の第一ステップは、有害元素の低沸点化合物を加熱気化させることによる。装置の概略を図3に示した。低沸点化合物の一定量を石英ボートに採取し、これを管状電気炉に挿入し加熱気化させ、空気をキャリアガスとして吸収液に導入した。

石炭燃焼排ガス中の気体状有害元素の存在状態は明らかではない。したがって第一ステップで用いた低沸点化合物が100%吸収されたとしても、実際の石炭燃焼排ガス中の気体状有害元素がすべて捕集されるとは限らない。そこで実験室規模ではあるが石炭の燃焼により発生させた場合、その存在状態は実機にきわめて近いと考えられる。そこで発生の第二ステップは、有害元素濃度が明確な NIST 石炭標準物質1632a および1630の燃焼による。

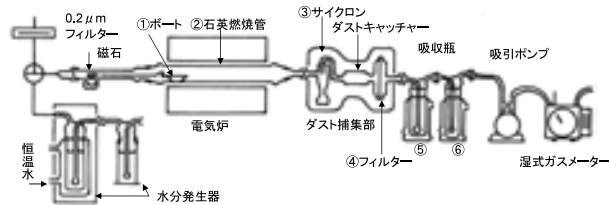


図3 気体状有害元素の発生・捕集装置

電気炉の高温部分で発生した気体状物質は、吸収液に至る前に一部は低温部分に接触し凝縮する可能性がある。そこで石英ボート、燃焼石英管、ダスト捕集装置など全ての燃焼ガス接触部分(図3の①~⑥)を洗浄し、それぞれを分析試料として回収率を求めた。分析方法は2項で確立した試料調製法による。回収率を表3に示した。

(1) 水銀の回収率

Hg の低沸点化合物として塩化第二水銀を用い、水溶液(1.0μg/ml) 1 ml を石英ボートに採り、石英燃焼管入り口で予め水分を除去してから450℃の電気炉中心部にボートを挿入した。石炭標準物質の場合は、1.0g を石英ボートに採り、約500℃に設定した電気炉中心部に徐々に約1時間をかけて挿入した。その後約1時間で1000℃に昇温させた。一度にボートを電気炉中心部に挿入した場合は、石炭の急激な飛散により燃焼不十分となる。その他の Hg

の発生・吸収条件は下記の通りとした。

リボンヒーター温度：200℃，空気流量：1.0 l/min，加熱時間：15分間，吸収液：過マンガン酸カリウム溶液（3 g/l）と硫酸（1+15）の等量混合物100mlを2本，吸収液は約3℃の循環水で冷却した。

Hgの発生源によらず，どちらの場合もほとんどのHgは吸収液中に存在した。その平均回収率はHgCl₂水溶液の場合は98%，石炭標準物質の場合は104%であり，気体状Hgは捕集も含めて正確に分析できることが確認できた。

(2) ひ素の回収率

ひ素の低沸点化合物として三酸化二ひ素（As₂O₃）を用いた。As₂O₃結晶のほか，その1M塩酸溶液を石英ボートに採取した。気体状Asの発生・吸収条件は次の通りである。

電気炉温度：400℃，加熱時間：30分間，吸収液：4 w/v%水酸化ナトリウム溶液50mlを2本，他の条件はHgの場合と同じである。

表3に示すようにAs₂O₃結晶を発生源としたときは98%，As₂O₃の1M塩酸溶液を発生源としたときは94%の回収率を得た。

NIST石炭標準物質1632aを1.5g秤量し，Hgと同様に加熱燃焼させ燃焼ガスを吸収液に導いた。その結果，採取量の98%のAsはボート上の石炭灰に残り，吸収液やほかの部分(②～⑥)には検出されなかった。通常石炭燃焼のフライアッシュには数十ppmのAsが含まれるが，これはバーナーから空気と共に射出させた微粉炭が激しい気流中で急激に燃焼する場合である。本研究においては500℃の電気炉に石炭をゆっくりと挿入した。即ち昇温速度が極めて小さい。このためAsは飛散せずボート上に残存したものと考えられる。石炭燃焼によるAsの発生はできなかったため捕集を含めた分析法の正確さは確認できなかった。しかし，石炭中のAsは通常硫化物として存在するが燃焼によって多くは酸化物となって昇華すると言われているので，As₂O₃結晶を発生源として98%の回収率が得られたことはAs₂O₃の捕集も含めてAsが正確に分析できることを示している。

(3) セレンの回収率

セレンの発生は二酸化セレン（SeO₂）の1M塩酸溶液（1 mg/ml）の加熱によった。気体状Seの発生・吸収条件は吸収液を除いてAsの場合と同じである。吸収液は硝酸（1+13）50mlを2本を用いた。

表3に示すようにSeO₂の1M塩酸溶液を発生源としたときは98%の回収率を得た。NIST石炭標準物質1632aの場合，Seは石炭灰にもわずかに残存するがほとんど揮散し，吸収液に至る前に約34%がフィルターやサイクロン・ダストチューブなどに捕集された。吸収液に至るのは約64%であった。そして全体の回収率は約95%であっ

た。気体状Seの捕集も含めてほぼ正確な方法であることが確認できた。

表3 吸収瓶法による有害元素の回収率

発生源	元素	発生源	採取量	測定値	繰り返し回数(回)	平均回収率(%)
低沸点化合物	Hg	HgCl ₂ 水溶液	Hg1.0μg	0.98μg	4	98
	As	As ₂ O ₃ 水溶液	As20μg	18.8μg	3	94
		As ₂ O ₃ 結晶	As1.44~1.67mg	1.37~1.69mg	2	98
	Se	SeO ₂ 水溶液	Se1.0mg	0.98mg	3	98
石炭	Hg	NIST1630	Hg0.13μg	0.136μg	4	103
	As	NIST1632a	As9.6~14μg	8.9~14.4μg	4	(98)*
	Se	NIST1632a	Se4.2~4.7μg	4.1~4.5μg	3	96

*Asはボート上の灰に残った。

5 ドライアイス冷却法の検討

本法の回収率を測定するため4項と同様に気体状3元素を同時に発生させ捕集部に導き3元素を定量した。発生源が石炭の場合も低沸点化合物の場合も，ドライアイス冷却法の回収率は吸収瓶法より低い値を示した。石炭燃焼の場合の回収率はHg43%であり，Seは84%であった。ドライアイス冷却法が低い回収率を得た主な原因は，微粒子化した有害元素のスルーアウト（通り抜け）と考えられる。文献⁹⁾によるとAs，Seなどの沸点の低い揮発性元素は酸化し，凝縮するときには比表面積の大きな小粒径粒子（サブミクロン粒子）の表面に付着するとされている。本実験においてもサブミクロン粒子に付着してスルーアウトしたものと考えられる。ドライアイス冷却部の下流に吸収瓶を接続しHgを分析したところHgを検出している。

6 石炭火力発電所における気体状有害元素の測定結果

検討した気体状有害元素の捕集法および改良した試料調製法を石炭火力発電所の排煙処理装置の各部に適用した。有害元素の捕集は吸収瓶法がドライアイス冷却法よりも高い回収率を得ているので，吸収瓶法によった。ガス試料の採取位置および採取位置におけるガス温度を図4に示した。ガス試料の採取条件は次の通りである。AsとSeはそれぞれ採取ガスを分岐し2系列の同時採取を行っ

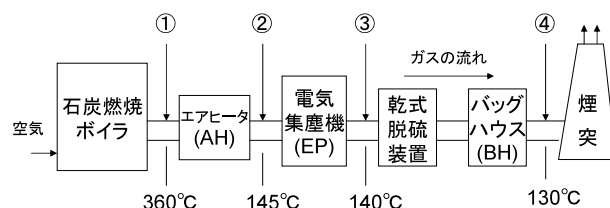


図4 石炭火力発電所におけるガス採取位置とガス温度
①～④は試料ガスの採取位置を示しており，表5と同じである。下の数字はガスの温度を示している。

た。試料ガスの吸引流速は約 1 ℓ/min の非等速吸引で採取量は 1 系列約 500 ℓ とした。Hg 分析用の試料ガス採取では約 250 ℓ を採取すると過マンガン酸カリウムの赤紫色が薄くなるので、2 本目の吸収瓶の赤紫色が完全に消える前に採取を終了した。

燃料炭、ボトムアッシュおよびフライアッシュ中の有害元素濃度を表 4 に示した。

(1) フライアッシュへの濃縮

石炭中の揮発性元素は石炭の燃焼によりボイラ内で蒸発し下流に向かう流れの中でフライアッシュ表面に凝縮するので、ボイラ火炉直下のボトムアッシュ中には揮発性元素は少なくフライアッシュに多く存在する。そしてフライアッシュの中でも粒径の小さい微粒子表面に濃縮されていることが報告されている⁹⁻¹¹⁾。その濃縮度合いを表す濃縮係数 RE を次式に示すように定義し¹⁰⁾、その計算結果を表 4 に示した。

$$RE = \frac{\text{石炭灰中濃度}}{\text{石炭中濃度}} \times \frac{\text{石炭中の灰分 (\%)}}{100}$$

EP 捕集灰の RE はボトムアッシュに比べ 3 元素とも一桁増加しており、揮発性の元素であることを示している。特に As の RE は Hg, Se に比べ大きく増加しておりフライアッシュに濃縮される傾向が強いことが示されている。

表 4 燃焼炭、ボトムアッシュおよびフライアッシュ中の有害元素濃度

	燃料炭 (μg/g)	ボトムアッシュ		EP 捕集灰(フライアッシュ)	
		濃縮係数 RE	濃度 (μg/g)	濃縮係数 RE	濃度 (μg/g)
Hg	0.070	0.057	0.040	0.340	0.24
As	0.46	0.59	2.7	4.1	19
Se	2.0	0.046	0.92	0.12	2.3

(2) 水銀

気体状有害元素の測定結果を表 5 に示した。

EP 出口における気体状 Hg 濃度については、国内石炭火力発電所の実態調査^{12,13)}による平均濃度は 1.4 μg/m³N、米環境保護庁 (EPA) 調査¹²⁾は 5 ~ 10 μg/m³N、オランダの調査¹¹⁾は 1.4 ~ 7.4 (平均 4.0) μg/m³N であり、本研究の測定値 5.3 μg/m³N とほぼ一致している。

本研究における BH 出口の Hg 濃度は EP 出口よりも大幅に低下しており、上記の国内外の測定値に比較しても低く、乾式脱硫装置の吸着効率が低いことを示している。

燃料炭の燃焼により全 Hg が気化するものと仮定し、計算で求めた濃度を 100% とすると、気体状 Hg の存在割合は、AH 入口 102%, EP 入口 78%, EP 出口 53%, BH 出口 2% であった。気体状で排出される割合は先の国内実態調査^{12,13)}では 26% であり、EPA の調査では平均 57%¹²⁾、オランダの調査¹¹⁾では平均 55%、さらに Boylan H M ら¹⁴⁾は、低 NO_x バーナーと EP を備える発電所で 57% と報告して

いる。これらの気体状 Hg が排出される割合は本研究の EP 出口での存在割合にはほぼ一致している。

(3) ひ素

気体状 As 濃度は全ての測定点において定量下限値以下であった。気体状 As はきわめて微量であったことおよびフライアッシュに濃縮されていたことは、EP 出口でほとんどが粒子状で存在するというこれまで報告されている調査結果¹¹⁻¹³⁾と一致している。MEIJ R ら¹¹⁾は、As は揮発性ではあるがプラント内でフライアッシュ表面に凝縮する傾向の強い元素でありほとんど EP で捕集されるとし、揮発性の最も強い Hg や Se とは区別して揮発性が 1 ランク下のグループに分類している。このことは本研究において As の RE が Hg, Se より大きいことと対応している。本研究における気体状 As の発生実験においても、98% の As はボートに残ったことから揮発性が Hg や Se よりも劣ることは明らかである。一方、気体状で排出されるという報告^{15,16)}もありその割合は 1 ~ 13% の範囲で報告されている。

(4) セレン

EP 出口における気体状 Se 濃度は、本研究では 3.8 μg/m³N であり、国内実態調査¹²⁾による 2.5 μg/m³N と良く一致している。欧米の調査^{11,15,16)}によると EP 出口で平均 20 ~ 45 μg/m³N である。BH 出口での気体状 Se の濃度は国内実態調査に比較して 5 分の一であった。BH 出口で著しく濃度が低下しているのは、Hg と同様乾式脱硫装置による吸着のためと考えられる。このように気体状 Se の大気への排出濃度は海外や国内の報告値より低い値を得た。

表 5 気体状有害元素濃度 (μg/m³N)

	①AH 入口	②EP 入口	③EP 出口	④BH 出口
Hg	10	7.8	5.3	0.2
As	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
Se	32	3.9	3.8	0.53

ま と め

石炭燃焼排ガス中に気体状で存在する Hg, As および Se の定量法を確立した。JIS の吸収瓶法に基づいて、ダスト捕集装置として石英ガラス製の小型サイクロン、ダストチューブおよびフィルターを用いて、高ダスト試料ガスの長時間採取が可能なサンプリング装置を作製した。石炭燃焼排ガスの模擬ガスを吸収液に吸収させた後一定量の対象元素を添加した模擬吸収液を試料として、回収率を求めて吸収液の化学分析法 (試料調製法) を検討した。改良した試料調製法で NIST 標準物質を定量し、正確に分析できることを確認した。対象の 3 元素の低沸点化合物および NIST 石炭標準物質を管状電気炉で加熱燃焼し、発生した気体状元素を吸収液に導き吸収瓶法の回収率を

測定した。その結果、吸収瓶法の捕集を含めた回収率は94~103%であった。この捕集法・試料調製法を石炭火力発電所の各排ガス処理装置の前後に適用した。EP出口における気体状HgおよびSe濃度はこれまでの報告値とほぼ一致している。Asはフライアッシュへ濃縮されており、気体状濃度は定量下限以下であった。この結果は、Asはほとんど粒子状で存在するというこれまでの調査結果に一致している。

引用文献

- 1) 坂田昌弘 (2001) : 微量物質に関する研究動向 水銀の動向, 電気評論, 86, (7), 56-59.
- 2) JIS K 0095, 排ガス試料採取方法 (1999).
- 3) JIS K 0083, 排ガス中の金属分析方法 (1997).
- 4) JIS K 0222, 排ガス中の水銀分析方法 (1997).
- 5) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1998).
- 6) 平野四蔵 (1976) : セレン定量法, 無機応用比色分析 vol.5, 無機応用比色分析編集委員会, pp.9-10, 共立出版
- 7) 平野四蔵 (1976) : 無機物質の処理, 無機応用比色分析 vol.6, 無機応用比色分析編集委員会, pp.422-472, 共立出版
- 8) 日本学術振興会製鋼第19委員会 (1963) : セレン, 鉄鋼化学分析全書第7巻, 学振19委, pp.141-142, 日刊工業新聞社
- 9) 小沼利一, 古谷圭一 (1984) : 石炭フライアッシュの分析, ぶんせき, 1984, (2), 100-107.
- 10) Danihelka, P., Volna, Z., Jones, J.M., et al (2003) : Emission of trace toxic metals during pulverized fuel combustion of Czech coals., *INT J Energy Res*, 27, (13), 1181-1203.
- 11) Meij, R. (1994) : Trace element behavior in coal-fired power plants, *Fuel Process Technol*, 39, (1/3), 199-217.
- 12) 伊藤茂男, 横山隆寿, 朝倉一雄 (2002) : 石炭火力発電所の微量物質排出実態調査, 電力中央研究所横須賀研究所報告, No.W02002, 8-9.
- 13) 横山隆寿, 朝倉一雄, 関 照雄 (1989) : 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, 24-26.
- 14) Boylan, H.M., Cain, R.D., Kingston, H.M.S (2003) : A New Method to Assess Mercury Emissions: A Study of Three Coal-Fired Electric-Generating Power Station Configurations, *J Air & Waste Manag Assoc*, 53, (11), 1318-1325.
- 15) Germani, M.S., Zoller, W. H. (1988) : Vapor-Phase Concentrations of Arsenic, Selenium, Bromine, Iodine and Mercury in the Stack of a Coal-Fired Power Plant,

Environ Sci Technol, 22, (9), 1079-1085.

- 16) Otero-rei, J.R., Lopez-Vilarino, J.M., Moreda-Pineiro, J., et al (2003) : As, Hg and Se Flue Gas Sampling in a Coal-Fired Power Plant and Their Fate during Coal Combustion, *Environ Sci Technol*, 37, (22), 5262-5267.

要 旨

石炭燃焼排ガス中に含まれる気体状水銀 (Hg), ひ素 (As) およびセレン (Se) を定量するため, JIS の吸収瓶法に基づいてサンプリング法および化学分析法を検討した。模擬ガスを吸収させた吸収液に上記元素を添加した模擬吸収液を試料としてその回収率を求めて吸収液の化学分析法 (試料調製法) を検討した。低沸点化合物および NIST 石炭標準試料を管状電気炉で加熱燃焼させ, 発生した気体状元素を吸収液に導き吸収瓶法の回収率を測定した。その結果気体状 As は発生できなかったが, Hg および Se は気体状の発生が可能であり, 吸収瓶法の捕集を含めた回収率は94~103%であった。この捕集法・試料調製法を石炭火力発電所の各排ガス処理装置に適用した。電気集塵器出口における気体状元素の排出割合は, Hg 53%, As<0.4%, Se3.8%であった。

