

15. 固体原子吸光法によるフライアッシュ微量元素の含有分布測定

(岐阜大院) ○山口智行, 神原信志, 守富 寛

Direct determination of trace elements in fly ash by solid sampling GF-AAS

○ Tomoyuki YAMAGUCHI, Shinji KAMBARA, Hiroshi MORITOMI (Gifu University, ERES)

SYNOPSIS

Trace element distributions in fly ash particles from a pulverized coal fired plant were investigated for three coals to elucidate the partitioning mechanisms in combustion processes. To determine Hg concentration each particle size, the fly ashes were sieved in seven classifications by acoustic sieves. In this study, advanced techniques, direct determination by GF-AAS, is employed to solve technical problems in the current analysis methods. Characteristics of GF-AAS are investigated carefully. It is found that mercury concentration in the sieved fly ash is increased with increasing the average particle diameter. Since large size particles contain much unburned carbon, relation between unburned carbon and Hg concentration had good correlation for three coal types.

1. 緒言

石炭は微量ながら Hg, Se, B などの有害元素を含有し, 石炭利用プロセスにおいて, 気相, 固相, 液相に分配され排出される。これらの排出挙動については多くの研究がなされているものの, 一般的な理解には様々なアプローチが必要である。

本研究は, 固体側への微量元素分配メカニズムを解明することを目的とし, 燃焼の際に発生するフライアッシュ中の微量元素に着目した。微量元素の分析には通常, 固体試料であれば前処理で溶解する必要があるが, この過程での損失, 汚染などが分析する際に問題となるため, 適切な処理の検討が必要とされる。本報告では, 固体試料の分析的問題に対する解決策の1つとして黒鉛炉原子吸光による固体直接定量の適用を試みるとともに, 3炭種のフライアッシュを試料とし微量元素分配挙動について検討を行った。

2. 実験方法および試料

2.1 試料

微粉炭燃焼プラントの電気集塵機ホッパーから採取した3種類(石炭N, B, O)のフライアッシュを試料とした。原炭の主な性状, 微量元素含有量を Table 1 に示した。粒径毎の微量元素含有量を測定するため, これらのフライアッシュを分級して分析に使用する。

2.2 フライアッシュの粒径分布および分級試料

Fig.1 に B 炭フライアッシュの粒径分布, 分級を

行う区間を示した。分級前は $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子, $20\mu\text{m}$ 付近をピークとする粒子, そして $80\mu\text{m}$ をピークとする粒子が観測された。Fig.1 に示された区間のうち, 試料 No.4 以上を通常のふるいで, 試料 No.3 以下は音波ふるいを用いた。1つの炭種につき粒径の異なる7つの試料が作製される。N炭, O炭もB炭と同様に分級した。

Table 1 石炭の性状, 微量元素含有量

Coal		N	B	O
Proximate Analysis (a.d)	Moisture wt%	2.6	4.9	4.3
	Ash wt%	15.0	7.1	10.8
	VM wt%	26.4	41.9	30.4
	FC wt%	56.0	46.1	54.5
Ultimate Analysis (d.a.f)	C wt%	84.4	76.5	82.1
	H wt%	5.12	5.87	4.80
	N wt%	1.91	1.90	2.06
	S wt%	0.33	0.76	0.52
	O wt%	8.3	15.0	10.5
Trace Element	Hg _(coal) mg/kg	0.044	0.029	0.064
	Hg _(flyash) mg/kg	0.23	0.044	0.12

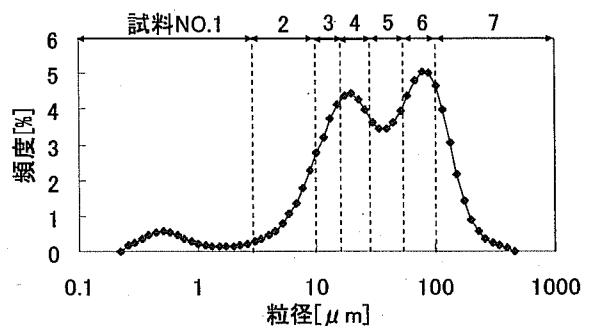


Fig.1 粒径分布と分級区間(B炭)

2.3 固体原子吸光法による分析

固体中の微量元素の分析は、通常、溶液化などの前処理をした後、原子吸光や ICP-AES, MS で測定する。しかし、処理時の損失、汚染などが問題となるうえ、操作は煩雑で長時間を要する場合が多い。

本研究ではこれらの問題を解決すべく、固体直接定量を Hg, Pb, As などの元素へ適用を試みる。

2.3.1 分析操作

装置として固体サンプリングシステムの装着が可能な原子吸光光度計 nova400 (Analytic Jena, Rigaku) を使用する。前処理を行わないため、フライアッシュをマイクロ天秤でサンプルポート上に秤量する。その後、必要に応じてマトリックスモディファイヤを添加し、炉内へと導入、加熱、原子化を行う。定量は絶対検量線法で行う。Hg は二次標準となるが、濃度既知のフライアッシュ試料の量り採り量を変えて検量線を作成した。Pb は金属標準溶液を使用した。

2.3.2 測定値の信頼性

測定結果の妥当性を検討するため複数のフライアッシュ試料を用い、他の分析法の測定結果と比較した。Table2 に Hg, Table3 に Pb の結果を示した。

Hg については本分析法による結果と、他の分析値がおおむね一致しており、前処理無しの Hg 直接定量が可能であるといえる。

Table2 Hg 測定値の比較

Sample		NIST1633b				
Hg [mg/kg]	Reference	Certified Value 0.1431 ± 0.0018				
Hg [mg/kg]	Solid Sampling	0.1472 ± 0.00719 (n=5)				
Sample		Flyash A	Flyash B	Flyash C	Flyash D	Flyash E
Hg [mg/kg]	Reference	0.54	0.40	0.51	0.28	0.094
Hg [mg/kg]	Solid Sampling	0.57	0.43	0.52	0.25	0.119

Pb は Certified Value として与えられている NIST1633b のみ測定値が一致した。そのほかの 3 種の NIST 試料は参考値であるが、本分析法との差が大きいため正確性に問題があると考えており、さらなる分析手法の改善を試みている。

Table3 Pb 測定値の比較

Sample		NIST1633b		
Pb [mg/kg]	Reference	Certified Value 68.2 ± 1.1		
Pb [mg/kg]	Solid Sampling	69.6 ± 4.4 (n=5)		
Sample		NIST2689	NIST2690	NIST2691
Pb [mg/kg]	Reference	52	39	29
Pb [mg/kg]	Solid Sampling	78	49	32

3. 結果

3.1 粒径別の Hg 含有量

Fig.2 には、3 炭種について 7 区間に分級した試料の Hg 濃度を算術平均径に対してプロットした。どの炭種についても、粒径が大きくなるほど Hg 含有

量は増加する。試料区間 5 以上の大粒径側には未燃分が存在しており、Hg は微粒子側ではなく未燃分を含んだ大粒子側に多く存在することがわかる。

3.2 固体側に分配される Hg の支配因子

Fig.2 の結果から、固体に分配される Hg の多くが未燃分粒子に吸着していることが予想された。そこで、熱天秤により粒径毎の未燃炭素分を測定し、灰中未燃分と Hg 含有量の関連を調べた。Fig.3 にその結果を示す。この図より、3 炭種ともに未燃炭素分が増加するにつれて Hg 濃度も増加していることがわかる。よって、粒子中の未燃炭素割合が Hg 含有量の大きな支配要因であることがわかる。しかし、プロットした 3 炭種の点は完全に一致しておらず、未燃炭素量の他に表面積や炭素構造等の違いも影響しているものと考えられる。

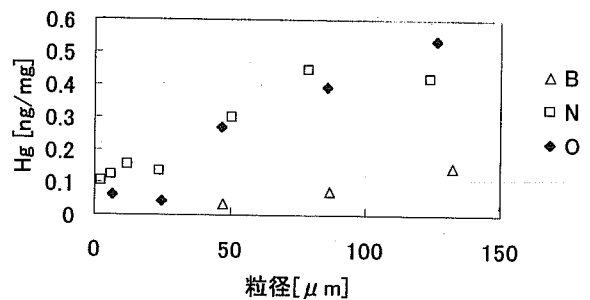


Fig.2 3 炭種の粒径別 Hg 濃度

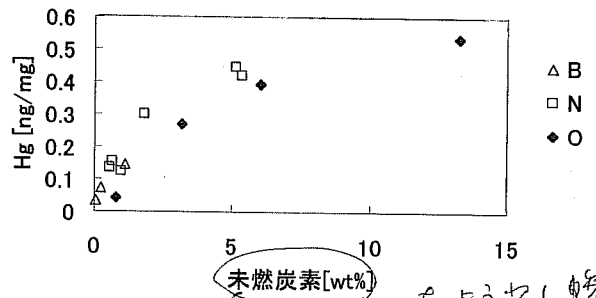


Fig.3 粒径毎の未燃分と Hg 濃度の関係

未燃炭素 [wt%] をフライアッシュに
TPP と呼ぶ
eu 表の値
いい感じの値

4. 結言

Hg に対して固体原子吸光法による定量法を確立し、3 炭種のフライアッシュで粒径別 Hg 含有量を調べた。すべての炭種において、粒径が大きくなるほど Hg 含有量は増加した。粒径別未燃分と Hg 含有量の関係を調べた結果、両者に良い相関が認められた。フライアッシュに分配される Hg は、粒子中の未燃分が大きな支配因子として考えられるが、表面積や炭素構造等の違いを考慮することで、より正確な分配メカニズムを構築できるものと考えられる。