

Lecture Note

石炭 (17)

石炭の微量元素

神原信志, 守富 寛

1. はじめに

石炭には地殻に存在する様々な元素が含まれており、石炭利用プロセスからそれらが環境中に放出された場合、物質によっては環境汚染や健康影響をもたらす可能性を有している。石炭は、可燃分中の炭素、水素、窒素、酸素、硫黄および灰分中のケイ素、アルミニウムなどを主な元素とするが、0.01% (100 mg/kg-coal) 以下の濃度で含まれる元素、例えば水銀、ホウ素、セレン、ヒ素などのいわゆる微量元素も含んでいる。最近の環境問題への意識の高まりや水質汚濁防止法施行令の一部改正 (石炭火力発電所から海域へ排出される排水中のホウ素およびセレンの濃度規制) を背景に、石炭利用プロセスにおける微量元素の分配挙動やその化学形態の解明は新たな課題となっている。

米国National Research Councilは、石炭利用プロセスから排出される元素のうち、環境や健康に影響を及ぼす微量元素をその影響度に応じて次の6つに分類している¹⁾。

①影響が大きい元素

As, B, Cd, Hg, Mo, Pb, Se

②影響のある元素

Cr, Cu, Ni, V, Zn

③影響を考慮すべき元素

Ba, Br, Co, Ge, Li, Mn, Na, Sb, Sr

④放射性元素

Po, Ra, Rn, Th, U

⑤極微量のためほぼ無視できる元素

Ag, Be, Sn, Tl

⑥影響を考慮しなくとも良い元素

①⑤以外の微量元素

特に、①の微量元素について挙動の解明が急務とされ、国内外の研究の進展が待たれる。1999年に発足した微量成分研究会 (現代表 成瀬一郎, 名古屋大学) では、以下の10分野について調査・研究が継続的に進められている²⁻⁹⁾。

①発生源の特定, ②燃料中含有量, ③発生メカニズム, ④プロセス内分配挙動, ⑤分析技術, ⑥モニタリング技術, ⑦低減対策技術, ⑧法規制動向, ⑨環境影響, ⑩健康影響。

ここでは、石炭の微量元素についての基礎的かつ重要な事項である、微量元素の含有量、プロセス内の挙動、分析・モニタリング技術、環境・健康影響、低減対策技術について解説する。

2. 微量元素濃度

土壌の微量元素平均濃度に対し、石炭中の微量元素濃度が高い元素として、As (8.3倍), B (5.0倍), Cd (6.5倍), Hg (2.3倍), Mo (2.0倍), Pb (1.3倍), Se (82倍), Sb (5.5倍) などがあげられ¹⁰⁾、これらのほとんどの元素は環境・健康影響の大きい元素として分類されるため、注意が必要である。表1に、燃料比が0.9~5.7の範囲にある120炭種について微量元素含有量を分析した結果を示す⁹⁾。表中には変動係数CV (=標準偏差/平均値) も示したが、この値が大きいほど炭種間で濃度にばらつきがあることを示す。

各元素の平均濃度を比較すると、ヒ素、ホウ素、鉛、セレンが比較的高く、この中でも特にホウ素濃度が高い傾向にある。また、カドミウム以外の元素は変動係数が大きいことから、炭種によって濃度が大きく異なることがわかる。微量元素は、石炭中に有機的に結合していたり、灰中鉱物に無機的に結合している¹¹⁾。その存在形態は元素によって異なり、炭種 (石炭の産地) による微量元素濃度の違いに大きく影響している。例えば、表2に示すように、ヒ素と鉛はパイライト内に存在している形態が多く、セレンは有機質とパイライトとの結合が多い¹²⁾。

炭種による微量元素濃度の違いを知るために、図1に燃料比に対するホウ素およびセレン濃度を120炭種につ

表1 120炭種の微量元素含有量分布

元素	濃度範囲 (mg/kg, db)	平均濃度 (mg/kg, db)	変動係数 CV*
As	< 0.1-15	2.1	1.25
B	3.9-114	30	0.97
Cd	< 0.1-0.24	0.1	0.25
Hg	< 0.01-0.19	0.047	0.87
Pb	0.2-23	8.5	0.65
Se	< 0.1-8.8	1.8	1.15

*CV: coefficient of variation

表2 As, Pb, Seの形態別含有割合

元素	濃度 (mg/kg, db)	Organic%	Clay%	Pyrite%
As	27	10	10	80
Pb	19	27	16	56
Se	1.3	48	7	45

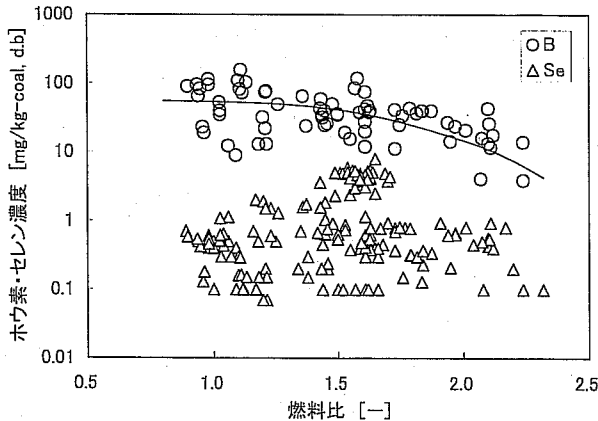


図1 燃料比とホウ素・セレン濃度の関係

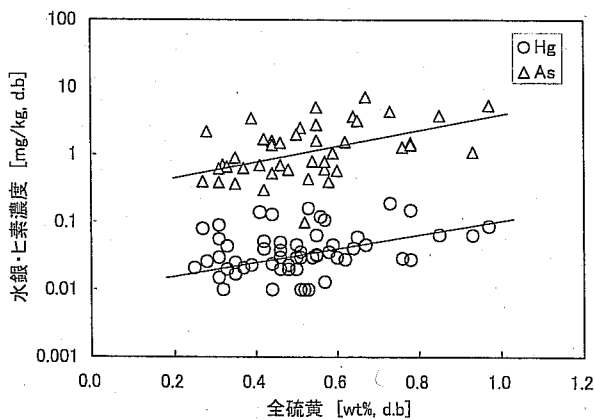


図2 全硫黄と水銀・ヒ素濃度の関係

いて示すが、ホウ素は石炭微細組織成分の1つであるピトリナイト中に有機的に存在しているため¹³⁾、燃料比が低くなるほど含有量が増える傾向がみられる。それに対し、セレンは石炭の有機質と無機質の両方に存在するため¹⁴⁾、燃料比や石炭ランクなどの指標とは無関係である。また、水銀やヒ素はパイライト中に含有する形態が多く¹¹⁾、図2に示すように全硫黄が増加すると水銀濃度やヒ素濃度は増加する傾向がみられる。

3. 微量元素の分配挙動

3.1 揮発化挙動

微粉炭が加熱されると、揮発分が放出され、揮発分の燃焼により火炎がつくられ、同時にチャーが生成する。揮発分の燃焼後、チャーは表面燃焼によってほぼ完全に燃焼し、フライアッシュを生成する。このような微粉炭の

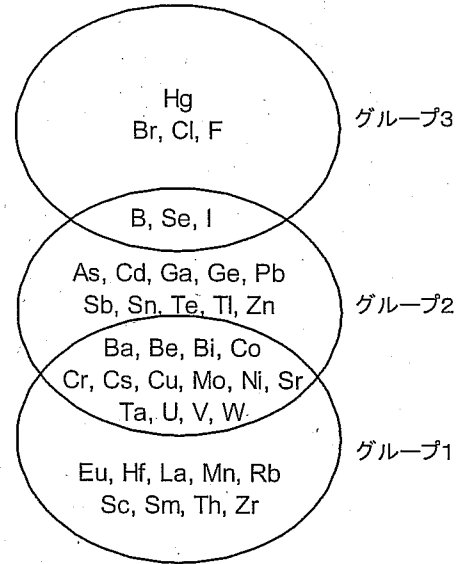


図3 各元素の揮発化挙動の分類¹⁴⁾

燃焼過程において元素によって異なる挙動を示す。図3は、種々の微量元素の燃焼プロセス中の揮発性について、多くの研究者の実験結果をまとめたものである¹⁵⁾。各元素は次のように3つのグループに分類されている。

グループ1：非揮発性（凝縮性）元素であり、これらの元素はボトムアッシュやフライアッシュに残留する。

グループ2：半揮発性元素であり、主に比較的粒径の小さいフライアッシュに分配されるが、気相側にも一部分配される。

グループ3：揮発性元素であり、主に気相側に存在する元素である。

図3中、例えばB, Se, Iのようにグループ1とグループ2に属する元素は、燃焼プロセスの温度分布などの違いによって両者の性質をもちあわせる元素である。

3.2 分配挙動

微粉炭火力発電プラントにおいては、微量元素は、ボトムアッシュ、フライアッシュ（エコノマイザ、電気集塵器、エアヒーターなどで回収されるもの）、石膏（脱硫生成物）、脱硫排水、煙突への排ガスや微粒子に分配される。図4はデンマークの350 MWeの微粉炭火力プラントにおける水銀、ホウ素、ヒ素の分配率である¹⁵⁾。揮発性元素である水銀は、(EP)後流の脱硫装置(FGD)と煙突排ガスに石炭中水銀の6割以上が分配される。グループ2とグループ3の中間的性質をもつホウ素は、フライアッシュと脱硫生成物に主に分配される。半揮発性元素であるヒ素はフライアッシュにそのほとんどが分配され、一部はボトムアッシュにも分配される。このように、元素の揮発性によってプラント内分配挙動は大きく異なる。

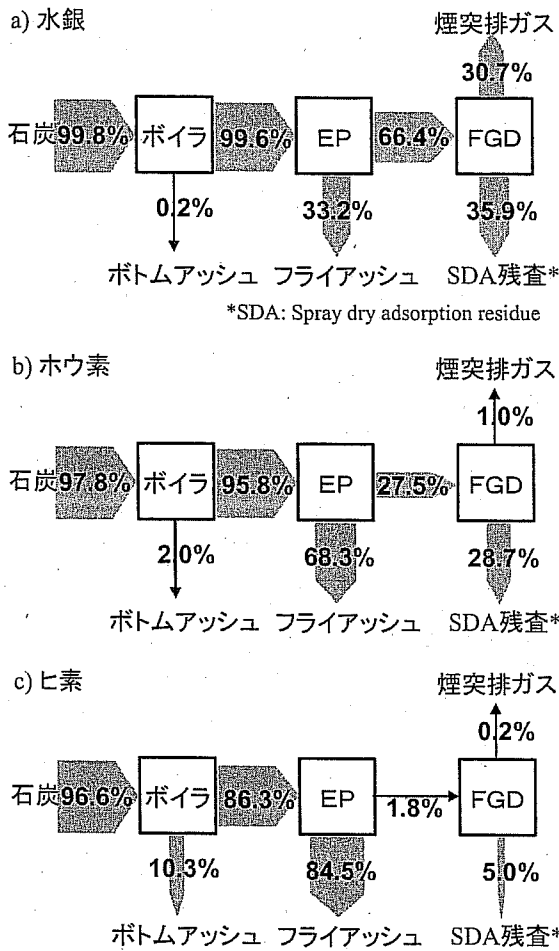


図4 350MWe 微粉炭火力プラント内における微量元素の分配挙動

特にB, Seなどの中間的性質をもつ元素は、プラントの設備構成や温度履歴、炭種などによって大きく変化する。

3.3 フライアッシュ中の微量元素濃度

例えば、無水ベースの灰分 (Ash) が10%の石炭に1.0 ppm, dbの鉛 (Pb_{coal}) が含有し、燃焼によって鉛の100%がフライアッシュに分配されたとすると、フライアッシュ中の鉛の濃度 Pb_{ash} は、

$$Pb_{ash} = \frac{100}{Ash} \times Pb_{coal} \quad (1)$$

より、10 ppmとなりフライアッシュ中の鉛の濃度は石炭中のそれよりも高くなる。(1)式からわかるように、灰分が少なくなればなるほど濃度は高くなる。図4で示した分配率 (マスバランス) は、(1)式をもとにした次式の相対濃縮率 (RE: Relative Enrichment) にフライアッシュなどの回収率を乗じることで求める。

$$RE = \frac{C_{ash}}{C_{coal}} \times \frac{Ash}{100} \quad (2)$$

ここで、 C_{coal} , C_{ash} はそれぞれ石炭およびフライアッシュ中の微量元素濃度 (ppm, db) である。

一方、トレーサー (通常SiかAl) を基準として、濃縮係数 (EF: Enrichment factor) を用いて評価する場合もある。

$$EF = \frac{C_{ash}}{T_{ash}} \times \frac{C_{coal}}{T_{coal}} \quad (3)$$

T_{coal} , T_{ash} はそれぞれ石炭およびフライアッシュ中のトレーサー濃度 (wt%, db) である。フライアッシュは粒径分布をもつが、多くの元素は細かい粒径に濃縮し、EFは高くなる。

4. 分析・モニタリング技術

プラント内微量元素の分配を調査する場合には、石炭、フライアッシュ、排水、排煙中の微量元素濃度を分析しなければならない。また、その濃度管理には、連続的にモニタリングする技術が必要となる。

4.1 固体中微量元素の分析

排ガスのサンプリング法や排ガス中の金属の分析方法はJISで規格化されている元素もあるが (JIS K0095, K0083, K0222)、石炭やフライアッシュといった固体中の微量元素濃度分析は未だ規格化されていない。

石炭の微量元素分析には、まず試料の前処理が必要である。一般的には、グループ1と2の元素の場合、石炭を電気炉にて400℃~815℃で灰化した後、硝酸や塩酸などで酸分解、溶液化し、それを誘導結合プラズマ原子発光分析装置 (ICP-AES) やフレイム原子吸光分析計 (FAAS) などにより定量する。表3には、各元素の分析方法および定量下限の例を示す。

しかし問題は灰化処理にあり、グループ2の多くの元素は揮散するため、高周波誘導酸素プラズマによる低温灰化法が推奨されている¹⁶⁾。この場合でもホウ素は揮散するという報告もあり¹⁷⁾、元素による適切な灰化法の確

表3 微量元素の分析機器と定量下限

元素	分析装置	定量下限 (ppm)
As	水素化物発生原子吸光法	0.001
	ICP 質量分析法 (ICP-MS)	
B	ICP 発光分析法	0.05
	ICP 質量分析法 (ICP-MS)	
Cd	フレイム原子吸光法	0.001
	フレイムレス原子吸光法	
	ICP 質量分析法 (ICP-MS)	
Hg	金-アマルガム法	0.00005
	還元気化-原子吸光光度法	
Pb	フレイムレス原子吸光法	0.001
	ICP 質量分析法 (ICP-MS)	
Se	水素化物発生原子吸光法	0.01
	ICP 質量分析法 (ICP-MS)	

立が必要である。また、マイクロ波加熱により石炭そのものを直接酸分解して溶液化する方法もあるが、規格化が望まれる。

フライアッシュの微量元素分析は、灰化を行わずに酸処理で溶液化し、表3により分析が行われるが、フレイムレス(グラファイト炉)原子吸光分光装置を用いて、フライアッシュ中のHg濃度を直接定量する試みも行われている¹⁸⁾。

4.2 モニタリング技術

微量元素の連続モニタリング技術の実用化開発は積極的に行われており、排ガス中の水銀濃度連続分析計や形態別(0価水銀と2価水銀)水銀濃度連続分析計、および排水中ホウ素濃度の連続分析計が商品化されている。また、気体、液体、固体中の微量元素を多元素で同時に連続測定可能なレーザー誘起ブレイクダウン法(LIBS)の実用化開発が進められ⁹⁾、現在では、As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sbが計測可能であることが確認されている¹⁹⁾。

一方で、微量元素が環境や健康に及ぼす影響はその化学形態に強く依存し、例えばAsやCrのように価数で毒性が異なることを考えると、将来は化学形態別のモニタリング技術の開発が望まれる。

5. 環境影響と健康影響

5.1 環境影響

水俣病やイタイイタイ病などに代表される“公害”は地域的であったのに対し、最近では、環境中に微量にしか存在しない有害元素化合物に長期間暴露され、健康被害を引き起こすことから、地球環境問題として懸念されている。特に、水銀については、生物の残留性及び長距離移動による極地汚染の観点から国際的な監視体制と管理体制が必要とされ、2003年には世界保健機構(WHO: World Health Organization)がメチル水銀の毒性を見直されている。魚介類の摂取量の多い日本では摂取量注意が発表されている²⁰⁾²¹⁾。また、国連環境計画(UNEP: United Nations Environment Programme)、欧州共同体(EU)及び米国(USEPA: United State Environmental Protection Agency)では水銀削減の方針が打ち出されている²²⁾。有害物質の環境排出量の把握については、日本のPRTR(Pollutant Release and Transfer Register)と同様、欧米でも化学物質排出移動量届出制度が始まっており、環境汚染物質について、事業者の自主的な管理及び排出削減が期待される。

5.2 健康影響

動物や人間へ影響する微量元素の毒性と許容濃度を表

表4 健康影響微量元素の毒性と許容濃度

元素	健康影響	許容濃度
As	貧血、胃障害、肝臓症状、潰瘍、皮膚・肺癌奇形(先天性欠陥)の可能性(1)	50 µg/l(飲料水)(1) 0.5mg/m ³ (亜ヒ酸)(2*)
Be	呼吸器疾患、リンパ管・肝臓・脾臓・腎臓への影響、動物に対する発癌物質、人に対する発癌物質の可能性(1)	0.002mg/m ³ (2*)
Cd	肺気腫、肺繊維症、腎臓障害、心臓血管への影響の可能性、動物に対する発癌物質、人に対する発癌物質の可能性、鼠・兎の睾丸への毒性、鼠・リスなどに対する催奇性(1)	70 µg/day(摂取量)(1) 0.05mg/m ³ (2*)
Cr	肺障害、感作性皮膚炎、目・消化器系の炎症(2)	0.5mg/m ³ (0価, 3価)(2*) 0.01~0.05(6価)(2*)
Cu	皮膚炎、毛髪・皮膚の変色、金属熱(2)	0.2mg/m ³ (2**)
Hg	神経・腎臓障害、心臓血管疾患、メチル水銀は人に対する催奇性(1)	0.5ppm(魚中)(1) 0.05mg/m ³ (無・有機)(2*) 0.01mg/m ³ (アルキル水銀)(2*)
Mn	呼吸器その他への影響(1)	0.3mg/m ³ (吸入性粉塵)(2*)
Ni	皮膚炎、腸の異常、金属ニッケル・酸化ニッケルはモルモット・兎に対する発癌性、ニッケル精錬は人の癌の原因物質に関係(1)	1mg/m ³ (2*)
Pb	貧血、心臓血管・神経・成長障害、胃腸への影響、ある種の化合物は動物及び恐らく人の発癌物質となる、胎児への毒性及び人に対する催奇性の可能性(1)	0.1mg/m ³ (2*)
Se	胃腸障害、肝臓・脾臓への損傷、貧血、発癌物質の可能性、奇形の可能性(1)	0.1mg/m ³ (2*)
V	急性及び慢性の呼吸器機能障害(1)	0.1mg/m ³ (ヒューム)(2*) 0.5mg/m ³ (粉塵)(2*)
Zn	亜鉛熱(酸化亜鉛)、皮膚・粘膜に対する腐食性、角膜潰瘍、肺炎(以上塩化亜鉛)(2)	5mg/m ³ (酸化亜鉛ヒューム)(2*) 1mg/m ³ (塩化亜鉛ヒューム)(2**)

4に示す²³⁾。食物など口から入るものと空気と一緒に肺から入るものがあるほか、過剰量が懸念される一方で、欠乏症も懸念される。石炭利用と関連した影響の大きいAs, Cd, Hg, Pbは許容濃度を越えると強い毒性を示すと言われている。MoとSeは土壤汚染への影響が大きく、植物に対する毒性は低い。しかし土壤中濃度が高くなると植物はこれらの元素を吸収し、家畜飼料になるときに強い毒性を示す。植物の生育にとっては必須元素であるBは濃度が高くなると毒性を示す。放射性元素である²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Thは石炭中に微量に存在し、燃焼過程で大気中に放出されたり、石炭灰や排煙脱硫スラッジに移行したりするが、その放射能は自然放射能に比べて大差なく影響はほとんどないと思われる。

6. 低減技術対策

微量元素の低減対策技術としては、①前処理や混焼を含む燃料転換、②燃焼改善、③集塵装置強化、④湿式あるいは乾式排煙脱硫装置、⑤高温吸着剤吹き込み、⑥低温回収などがあげられる。国内の火力発電あるいは廃棄物焼却施設の多くは、世界最先端の集塵、脱硫、脱硝装置を有し、また高品質の石炭（低硫黄、低灰分）を使用していることから、結果として有害微量元素排出量は抑制されている^{22) 24)}が、今後の劣質石炭への対応は必ずしもできていない²⁵⁾。水銀を例にすると、世界で水銀総排出量は2269トン（2000年）であり、そのうちの67%の1520トンが火力発電施設からのものとされる。その多くは米国、中国、インドである²⁶⁾。日本における石炭火力発電施設からの排出量は、2000年で約0.6トンと少ないことが報告されている²⁴⁾。これに対し、米国内の発電施設は1100箇所、日本と比べれば20倍近い石炭燃焼消費量に対し、脱塵装置は設置されているが、脱硝装置は3%、脱硫装置が20数%とされ、脱硫、脱硝装置の導入を考えているユーザは、同時に水銀等の有害成分の低減装置の導入を図るため、既存の排ガス処理装置に付加的に組み込むか、あるいは新規マルチ排ガス処理装置の組み込みの選択に迫られている。低減技術としては水銀を酸化して水可溶性に変換し、湿式脱硫装置により吸収させ、水処理系へ回す方法、もうひとつは元素水銀を中心に活性炭などにより捕捉して固体吸着処理系に回す方法があげられる。後者の活性炭吹き込み試験については、米国での試験結果が数多く報告されている²⁷⁾。それらによれば、電気集塵器（ESP）とバグフィルタ（FF）の組み合わせがもっとも除去率は高く、灰中未燃炭素の少ない亜瀝青炭で効果は幾分劣るようである²³⁾。活性炭利用は国内の乾式脱硫・脱硝システムとして導入され、水銀捕捉効果も期待できよう。水銀に関しては他書を参照されたい²⁸⁾。

図5は燃焼プロセスにおける有害微量元素の捕捉用にゲッター粒子とセラミックフィルタの組み合わせた高温

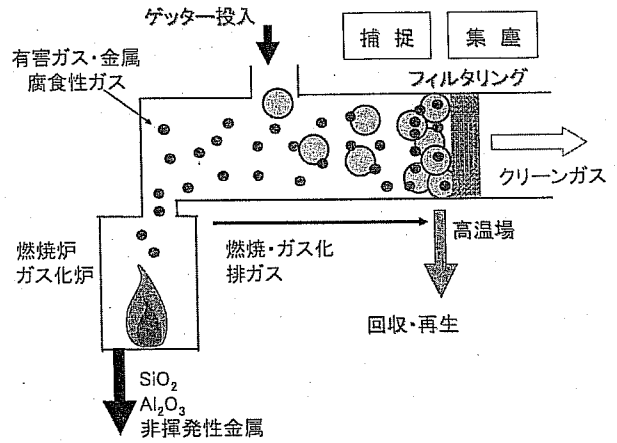


図5 ゲッター+セラミックフィルタ方式高温集塵装置のコンセプト

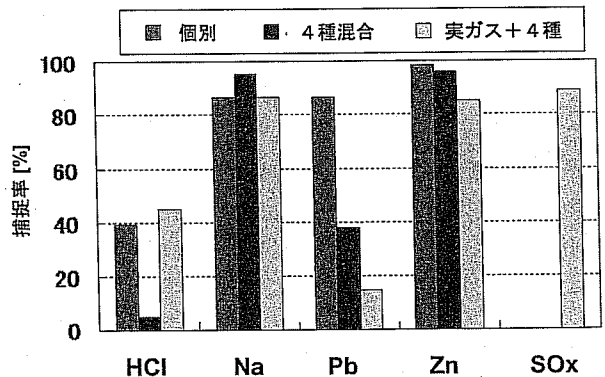


図6 ゲッター+セラミックフィルタ方式高温集塵装置のパイロトプラントによる重金属除去効果

集塵システムの例である^{29) 30)}。塩化水素や硫酸化物に対してはライム珪石（CaO-SiO₂）、NaおよびCd, Pb, Znなどの半揮発性の重金属にはカオリナイト（アルミナ珪酸塩化合物の白土類）およびカルサイトが捕捉剤として有効であることから、それらを造粒したゲッター（約200 μm）とコーゼライト系のハニカムフィルタを集塵器として試験したところ、図6のような結果となる。高温集塵システム前後のガス濃度から求めた捕捉率は概ね90%以上となることから、今後に期待したい。

7. おわりに

これまで水銀やカドミウムなどの有害重金属は“地域公害”問題として扱われてきたが、ここ最近では“地球環境汚染物質”として扱われるようになってきた。あたかも“パンドラの箱”を開けたかのように、地球の汚染は急速に進んでいる。しかしながら、先進国のみならず発展途上国の経済的発展は安価なエネルギー消費と直結していることから石炭など化石燃料はキーエネルギーであり、“クリーン・コール・テクノロジー”の促進と普及が不可欠である。ここ日本のみならずアジア圏の排出量や

蓄積量のデータがあまりにも不足し過ぎている。水銀をはじめ有害重金属はとかくタブー視されて、データが表に出てこないことが要因であるが、有害微量元素問題が国際化しており、日本からも発信すべき時が来ているように思われる。

文献：References

- 1) National Research Council, US National Committee for Geochemistry, Washington DC, USA, National Academy Press, 168(1980)
- 2) 守富, 化学工学, 70(7), 324(2007)
- 3) 二宮, 成瀬, 化学工学, 70(7), 329(2007)
- 4) 横山, 化学工学, 70(7), 335(2007)
- 5) 藤原, 化学工学, 70(7), 339(2007)
- 6) 神原, 化学工学, 70(7), 343(2007)
- 7) 大木, 化学工学, 70(7), 347(2007)
- 8) 出口, 化学工学, 70(7), 351(2007)
- 9) 千葉, 化学工学, 70(7), 354(2007)
- 10) Xu, M. et al., *Fuel Proc. Tech.*, 85, 215(2003)
- 11) Davidson, R. M., CCC/36, IEA Coal Research, London, UK (2000)
- 12) Spears, D. A. et al., *Fuel*, 81, 683(2002)
- 13) 桑原ら, 資源と素材, 122, 497(2006)
- 14) Palmer, C. A., and Lyons, P. C., *Int. J. Coal Geology*, 16, 189 (1990)
- 15) Clarke, L. B. and Sloss, L. L., IEACR/49, IEA Coal Research, London, UK (1992)
- 16) 原口ら, 微量元素分析の実際, 21, (丸善), (2002)
- 17) 桑原ら, 日本エネルギー学会誌, 86, 455(2007)
- 18) 山口ら, 第43回石炭科学会議発表論文集, 31(2006)
- 19) Yamamoto Y., et al., *Adv. Gas Cleaning Tech.*, 585(2005)
- 20) 貴田, 酒井, 廃棄物学会誌, 16, 191(2005)
- 21) 厚生労働省, 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会乳肉水産食品・毒性合同部会 (2003)
- 22) UNEP Chemicals, "Global Mercury Assessment", December 2002, (2002)
- 23) Querol, X. et al., *Fuel*, 74, 331(1995)
- 24) 伊藤茂雄ら, 電力中央研究所報書, W02002(2002)
- 25) 守富, 二宮, 化学工学, 68, 233(2004)
- 26) Pacyna, J.M. et al., MEC2, Ottawa, Canada May 24-25 May 2005
- 27) Feeley, T.J. III A&WMAs 99th Annual Conf. (2006)
- 28) 守富, 廃棄物学会誌, 16(4), 204(2005)
- 29) Moritomi H., et al., *Adv. Gas Cleaning Tech.*, 20(2005)
- 30) 「ゲッター＋セラミックフィルタ方式による排ガス処理システムの開発」, 平成16年度地域新生コンソーシアム研究開発事業, 15S4023(2004)