

各種プロセスから排出される有害微量元素の環境影響の評価を目的とした ICP-MS による定量分析法の開発

Development of analytical method of toxic trace elements discharged from various processes by ICP-MS for evaluation of environmental effects

代表研究者 大阪大学基礎工学部化学工学科助手 松方正彦
Res. Assoc., Dept. of Chem. Enging., Faculty of Enging. Sci., Osaka Univ.
Masahiko MATSUKATA

Elements in coal and ash were quantitatively analyzed to discuss the fate of toxic trace elements in coal combustion processes. Mass balances of various elements were discussed. In particular, volatile toxic elements under combustion conditions like As and V tended to be concentrated in fly ash.

The method to determine the leaching rate of various elements from coal by acidic aqueous solution was established. It was found that toxic elements like As were rapidly leached from fly ash in the early stage under acidic conditions and that the leaching rates were decreased with leaching time and reached a plateau. In order to environmental effects of these toxic elements when fly ash is exposed to acid rain, leaching rates must be expressed as functions of pH and leaching time. Further, leachability should be discussed in relation to process conditions such as combustion temperature.

Direct introduction of solid sample into a plasma torch by laser ablation method was applied to quantitative analysis of coal and fly ash. The method of sample preparation and analytical conditions were explored to obtain reproducible results. It was shown that sample preparation via grinding coal or ash into powder with a diameter of about 1 μm and mixing with Y_2O_3 as a internal standard gave good reproducibility.

研究目的

近年周知のように石炭火力発電、石炭ガス化等の化石資源利用プロセスを発生源とする二酸化硫黄、酸化窒素による酸性雨問題、二酸化炭素による温室効果など地球規模での環境問題がクローズアップされている。一方、石炭中には周期律表に含まれるほとんどの元素が存在し中には Be, As, Pb, Hg など人間あるいは自然環境に対して極めて有害な元素も多い。これら有害元素は燃焼、ガス化に伴って揮発し、プロセスから環境（大気）中に放出されるか、あるいは石炭灰（シリカ系無機鉱物質）中に濃縮されることとなる。化石資源転換プロセスは一般に大規模であり、排出される膨大な量の灰の処理が問題となっている。現在処理法としては陸上及び海面の埋立剤に用いられる

ものが約 59% であり、残りがセメント、コンクリート材料、路盤材、肥料など高付加価値化の利用に供されている。今後も石炭火力発電所の計画が多く成されているなど石炭の利用拡大が見込まれており、これに伴う石炭灰排出量の増加に対応してさらなる石炭灰の用途開発が試みられている。

石炭灰中のこれら有害元素の濃度は一般に ppm レベル以下であるが、沿岸、農地、都市部など限定された地域に大量に投棄され、かつ雨水、海水によって浸出された場合には農業、漁業、都市生活に対しての影響が憂慮されるところである。また、シリカ系排気物として他に都市ゴミ燃焼灰があり、同様な環境影響を考慮する必要がある。

本研究では以上の状況に鑑み、石炭、灰など固体中の微量元素の迅速かつ正確な定量法の確立、石炭燃焼ボイラーからの大気への元素の放出量の評価、灰からの元素の浸出性の測定を目的とした。分析手段としては多元素同時定量分析が可能でかつ極めて高感度な誘導結合プラズマ質量分析法を用いた。

研究経過

1. 石炭燃焼ボイラー内における石炭中微量元素の挙動

原料炭および石炭燃焼ボイラーにより得られた

フライアッシュ、ボトムアッシュ中に含まれる金属元素の定量分析を行い、ボイラー内のこれら元素の挙動について考察した。

試料は秤量しテフロンルツボに採取した。これを通常の酸分解法により分解し、溶液状の試料とした。これを ICP-MS (横河電機(株)製 QMS-200) に導入し、定量分析を行った。測定対象とする金属元素はアルカリ、アルカリ土類元素、鉄および環境影響が考えられる砒素、重金属類とした。検量線の作製に当たっては、各金属元素の標準溶液を所定量混合、希釈して用いた。

表 1. 原料炭および微粉炭燃焼炉で生成した灰の定量分析

Element	Raw Coal	Fly Ash	Bottom Ash	Recovery/%	F/B
Li	0.807	0.768	0.465	87.6	1.65
Be	2.99×10^{-3}	3.77×10^{-3}	2.42×10^{-3}	117	1.56
B	0.338	1.44	2.05	462	0.70
Na	12.5	16.3	12.8	125	1.27
Mg	11.9	14.2	11.2	109	1.27
Al	133	133	125	98.7	1.07
K	8.42	10.1	9.13	118	1.11
Ca	58.7	78.4	66.6	130	1.18
Sc	0.024	0.030	0.022	117	1.36
Ti	7.60	8.59	8.00	111	1.07
V	0.298	0.218	0.134	67.4	1.63
Cr	0.035	0.045	0.027	117	1.67
Fe	38.5	44.0	36.6	111	1.20
Mn	0.481	0.558	0.559	116	1.00
Ni	0.024	0.030	0.015	113	2.00
Co	0.024	0.037	0.018	138	2.06
Cu	0.097	0.095	0.043	87.6	2.21
Zn	0.108	0.208	0.046	163	4.52
As	0.056	0.034	5.35×10^{-3}	50.0	6.35
Se	4.76×10^{-3}	0.011	6.72×10^{-3}	210	1.64
Sr	1.01	1.10	1.11	109	0.99
Y	0.031	0.039	0.029	119	1.34
Zr	0.073	0.582	0.534	784	1.09
Mo	7.82×10^{-3}	0.010	3.81×10^{-3}	112	2.62
Cd	5.95×10^{-4}	9.34×10^{-4}	3.13×10^{-4}	136	2.98
Sn	5.96×10^{-3}	0.016	0.013	252	1.23
Ba	2.18	2.04	2.14	94.5	0.96
La	0.031	0.040	0.028	123	1.43
Ce	0.066	0.087	0.057	123	1.53
W	0.010	8.13×10^{-3}	3.51×10^{-3}	72.1	2.31
Hg	0.012	1.43×10^{-3}	2.60×10^{-3}	13.8	0.55
Pd	0.049	0.074	0.012	127	6.17

[mg/g-ash]

$$\text{Recovery [\%]} = \frac{\text{Concentration in fly ash} \times 0.80 + \text{concentration in bottom ash} \times 0.20}{\text{Concentration in raw coal}} \times 100$$

結果の一例を表1に示す。表中、回収率 (Recovery, %) はある元素について原炭中に含まれていた量のうち、フライアッシュあるいはボトムアッシュ中に回収された量の割合を示しており、F/B はボトムアッシュ中に回収された元素量に対するフライアッシュ中に回収された元素量の比を表している。これらの計算においてフライアッシュとボトムアッシュの生成量の比は8:2とした。また原炭中の灰分の割合は13.5 dry-wt%であった。

As, V, Hg の回収率は低く、これらは低融点のため燃焼器内で揮発したためと考えられる。揮発した元素の大部分は煙道、集塵器内に沈着するものと予想されるが、一部は大気中に放出されている可能性がある。特に Hg はほとんど灰中に固定されない。その他の元素に関しては一部回収率の計算値が極端に大きいものもあるが、ここに示した試料は稼働中の石炭火力発電所から採取されたものであり、さらに石炭自身の不均質性も考慮すれば、回収率はほぼ100%とみなして良く、原炭中の金属元素はほぼ灰中に固定回収されるものと考えられる。

F/B 値についてみると、Zn, As, Pb の値が1よりもかなり大きくなった。すなわち、これらの元素は燃焼器上部より燃焼ガスに伴って排出されるフライアッシュに濃縮されることが分かる。これら低融点元素は燃焼器内でいったん揮発し、燃焼器出口付近及び煙道など低温部で再びフライアッシュ上に析出、濃縮されたものと考えられる。こうした元素は灰の表面付近に濃縮されている可能性が高く、雨水、海水による浸出を考えた場合特に注目する必要がある。

2. フライアッシュからの元素の溶出特性

表1に示したフライアッシュが投棄され酸性雨に晒された場合を想定して、硝酸酸性水溶液を用いてフライアッシュからの金属元素の溶出実験を行った。およそ1gの灰を秤量し、0.01-1.0 mol⁻¹の硝酸水溶液20 mlに24 h浸せきした。このとき pH の経時変化を追跡し、いずれの場合も24 h以内に定常に達していることを確認した。浸せき後の溶液を濾過定容し、浸出された金

表2. フライアッシュ中の金属元素の溶出率

Li	2.86	V	0.64	Sr	21.9
Be	6.83	Cr	4.57	Y	8.19
B	94.1	Fe	1.04	Mo	1.20
Na	5.15	Mn	13.1	Cd	6.83
Mg	14.7	Ni	15.8	Te	7.51
Al	1.38	Co	5.86	Ba	0.88
K	7.63	Cu	9.04	La	8.30
Ca	41.1	Zn	4.03	Ce	7.17
Se	1.43	As	6.98	Tl	6.27
Ti	0.21	Se	0.03	Pb	0.03

[%]

属量を ICP-MS により定量した。

0.10 mol⁻¹ の硝酸溶液に浸せきした場合に到達 pH が 3.49 となり、強い酸性雨と同等程度の pH となった。表2にフライアッシュ中に含まれる金属量のうち0.10 mol⁻¹の硝酸水溶液に溶出した割合を示した。Ca, Mg, Li, K, Na, 特に Ca, Mg, のアルカリ成分が多く溶出しており、pHの上昇の原因となったことが分かる。こうしたアルカリ成分の溶出はフライアッシュが酸性化した土壌の土壌改良剤(中和剤)としての用途の可能性を示しており興味深い。しかしその一方で、Cr, Mn, Ni, Co, As, Cd 等の有害元素が溶出しており、その環境影響を明らかにする必要がある。

上記の浸出実験ではアルカリ土類金属元素の溶出により実験中に pH が変化してしまい、0.01 mol⁻¹ の硝酸溶液を用いると pH は 11.6 にまで上昇した。このことは、例えばこのフライアッシュが堆積している場所に酸性雨が降り注いだときには、堆積層の表面から下部に向かって大きな pH の変化を伴いながら雨が染み込んでゆくことになる。したがって、環境中に石炭灰が投棄されたときの、各元素の浸出量を定量的に予測するには石炭灰からの各元素の浸出速度とその経時変化を pH の関数として表す必要がある。

各元素の浸出速度を定量化するに当たってまず、pH一定の条件下における浸出速度の経時変化を測定した。0.5 g のフライアッシュを内径 34 mm のガラスカラムに充填して一定 pH の緩衝溶液を上部より連続的に供給し、カラムからの溜出

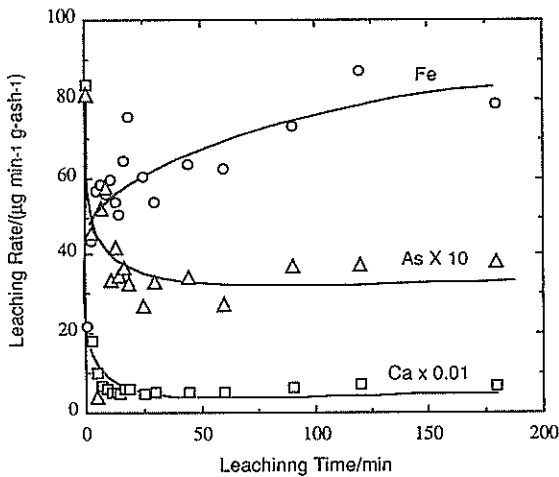


図1. pH=2.9におけるフライアッシュからの元素の溶出速度

液を一定時間ごとに採取した。緩衝溶液にはフタル酸水素カリウム-塩酸 (pH 2.9), フタル酸水素カリウム-水酸化ナトリウム (pH 4.9, 7.0), を用いた。図1にpH 2.9の場合の浸出速度の代表的な経時変化を示した。Caに代表されるアルカリ, アルカリ土類元素は経時変化が大きく, 初期に浸出速度が大きく10分程で定常に達した。また, Asは1項でフライアッシュ表面に濃縮されていることが予測された元素であるが, やはり初期の浸出速度が大きく, その後減少し, 定常に達した。CaとAsの溶出速度を比較してみると極めて初期に比べ定常に達した後はAsの溶出速度が相対的に大きくなったことが分かる。V, Znも同様な傾向を示した。一方, Feなどの元素は浸出速度が大きくなる傾向を示した。他のpHの場合にもこの傾向は同様であり, 各成分の浸出速度はpHが高いほど小さくなった。以上の実験事実は, 浸出速度を定量化するに当たっての基礎的な知見を与えるものであるが, 同時に浸出液の組成が極めて初期には中和剤, 養分として有効なアルカリ成分に富んでいるもの, 経時とともに有害成分の相対的割合が大きくなることを示している。灰の有効利用に当たって注意すべき点となる可能性がある。

3. レーザーアブレーション法を用いた石炭, 石炭灰の直接分析法の検討

これまで用いてきた定量分析法は試料を酸に溶解し, 溶液としてICP-MSに導入する方法であった。この方法は容器洗浄, 試料調製に2週間程度かかり, かつ酸溶媒からのコンタミネーションが避けられない欠点を有している。そこでレーザーを固体試料に照射し試料のエアロゾルを生成せしめ, これをキャリアガスに同伴しプラズマトーチに導入する方法(レーザーアブレーション法)を石炭, 石炭灰の分析に適用することを試みた。本方法が定性分析に有効であることは既に確認しているので, 本研究では定量分析の実験条件の探索を行った。

用いたレーザーは日本電気(株)製Nd:YAGレーザー(SL120D), キャリヤガスはArを用いた。プラズマトーチへのガス導入管には内径6mmの長さ2mのテフロン管を用いた。まずキャリアガス流速の影響を検討したところ, 流速とともにトーチへのエアロゾル導入量が大きくなり, 1.21 min^{-1} (室温)以上の流速で一定となった。

石炭灰のモデルとしてアルミナを用い, イットリアを内部標準物質として重量比10:1となるよう秤量し, 乳鉢で混合後ブリケットに成形した。これに管球電圧1100Vでレーザーを照射し, ICP-MSに導入した。Al ($m/z=27$)とY ($m/z=89$)の信号を時間で積分し, その強度比を比較した。再現性ある結果を得るには試料調製の際の混合時間は少なくとも45min以上必要であることがわかった。イットリアの粒子径は充分に小さかったので, 結果の再現性に与えるアルミナの粒子径の影響を検討した。平均粒子径が $70 \mu\text{m}$ の場合には試料ごとにAl/Y比がばらつき再現性は得られなかったが, 平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ の粒子を用いると良好な再現性が得られ, 本方法による定量分析が可能であると判断した。次いで太平洋炭を673Kで乾留して得たチャーを用い, 上記で確立した方法に従ってブリケットを調製し, 含まれる金属元素とYとの信号の強度比の再現性について検討した。信号強度の管球電圧依存性について

改めて検討したところ、微量金属元素に関して定量可能な強度を得るには 1000 V 以上の電圧が必要であった。1100 V でレーザーを発振し分析したところ、微量金属においてもレーザー照射位置、試料ごとの差は小さく定量分析が可能と思われる。

研究成果

ICP-MS を用いると多元素同時に迅速に石炭灰中の金属元素の定量分析が可能であった。この方法を用いて、石炭利用プロセス内の各元素の挙動を推論することが可能であった。石炭灰中に濃縮された金属元素の雨水等に対する溶出性を定量的に評価するための実験手法を確立し、溶出速度を決定することができるようになった。さらに石炭、石炭灰中の微量金属元素直接分析法の開発を試み、再現性ある分析結果を得るための試料の調製方法を検討した。

今後の課題と発展

従来は微粉炭燃焼のみであった石炭の実用的な利用方式は、近年気泡および循環流動層燃焼、気流、噴流層、流動層ガス化と極めて多様な展開を

見せている。これに伴い原料炭種も燃焼性の悪い高炭化度炭にまで広がりつつある。反応（燃焼）温度もプロセス各様であり、排出される灰の物性も千差万別となる。特に未燃分が多い灰が排出された場合には本研究で用いた微粉炭燃焼灰と比べ相当高濃度で有害金属元素が溶出してくる可能性が高い。本研究は元素の浸出性を定量化し、環境影響を評価する方法論を確立するに当たっての準備研究に相当しており、今後さらに研究を進め浸出性を評価するための数学モデルを構築する必要がある。その上で、燃焼温度等プロセスパラメータとの相関を明らかにし、環境影響を定量的に予測可能なモデルの構築へと発展させたい。

発表論文リスト

- 1) 松方正彦, 中野久雄, 堀内都雄, 小島紀徳: 燃焼プロセス内における石炭中の微量元素の挙動の評価, 第 28 回石炭科学会議論文集, 210-213 (1991, 大阪).
- 2) 堀内都雄, 中野久雄, 前田正二, 松方正彦, 小島紀徳: 環境影響の評価を目的とした石炭、石炭灰中の微量金属元素の定量分析. 第 24 回化学工学会秋季大会要旨集 (1991, 名古屋).