

# 排ガス中ガス状セレン測定法の規格化に関する検討

(財)電力中央研究所 野田直希

燃焼排ガス中でセレンは、粒子状及びガス状セレンが共存し、粒子状セレンは集じん装置で、ガス状セレンの大半は湿式脱硫装置で捕集されている。排ガス中セレンのガスと粒子の割合は、燃料の組成やプロセス構成により大きく変化するため、プラント内挙動の把握等には、排ガス中のガス及び粒子状セレンの濃度を精度良く測定することが重要である。しかしながら、最近の研究によれば、ガス状セレンが測定時にサンプリング配管へ付着することにより、公定法では十分な精度が得られないことが明らかとなっている。そのため、ガス状セレンの高精度測定法の確立、規格化には、サンプリング配管に付着したセレンを簡易に回収する方法を開発する必要がある。

本検討では、付着したセレンの化学形態を特定し、付着セレンの回収方法を検討するため、蛍光法XAFS測定を行った。その結果、配管へ付着したセレンは、図1のように、0価のセレンであることが判明した。そこで、0価のセレンを洗浄可能な溶液を検討したところ、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液により、水溶性のセレンに酸化することにより、回収できる可能性が見出された。

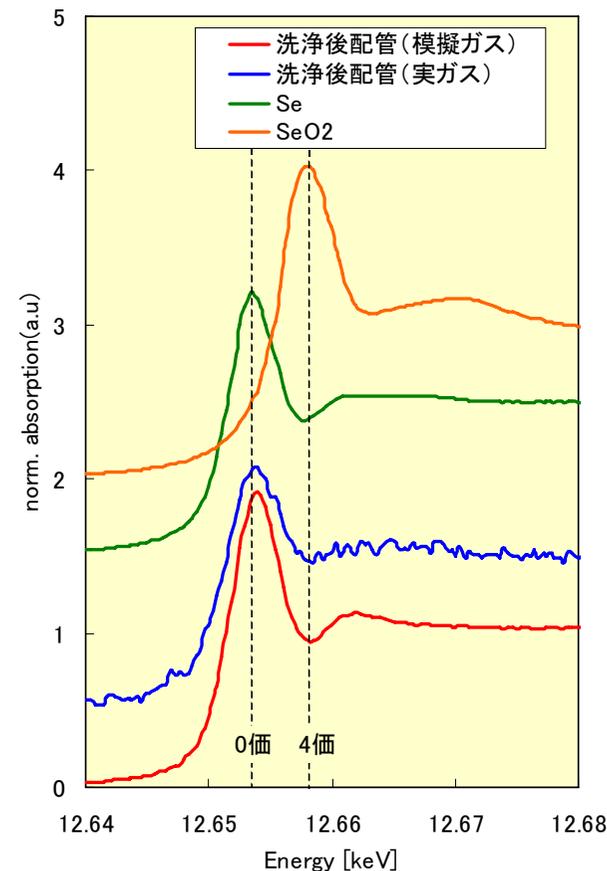


図1 配管へ付着したセレンの吸収スペクトル

# 排ガス中ガス状セレン測定法の 規格化に関する検討

(財)電力中央研究所

● 野田直希、秋保広幸、栃原義久、山本融

(株)電力テクノシステムズ

● 野口真一

# 背景

- ✦ 石炭利用プロセスからのセレン等の微量物質の排出濃度には様々な基準が設定されている。
- ✦ 排出濃度は石炭の性状により大きく変化する。



石炭灰や副生品の利用、廃棄物処理の観点から微量物質の存在形態や挙動把握が不可欠である。



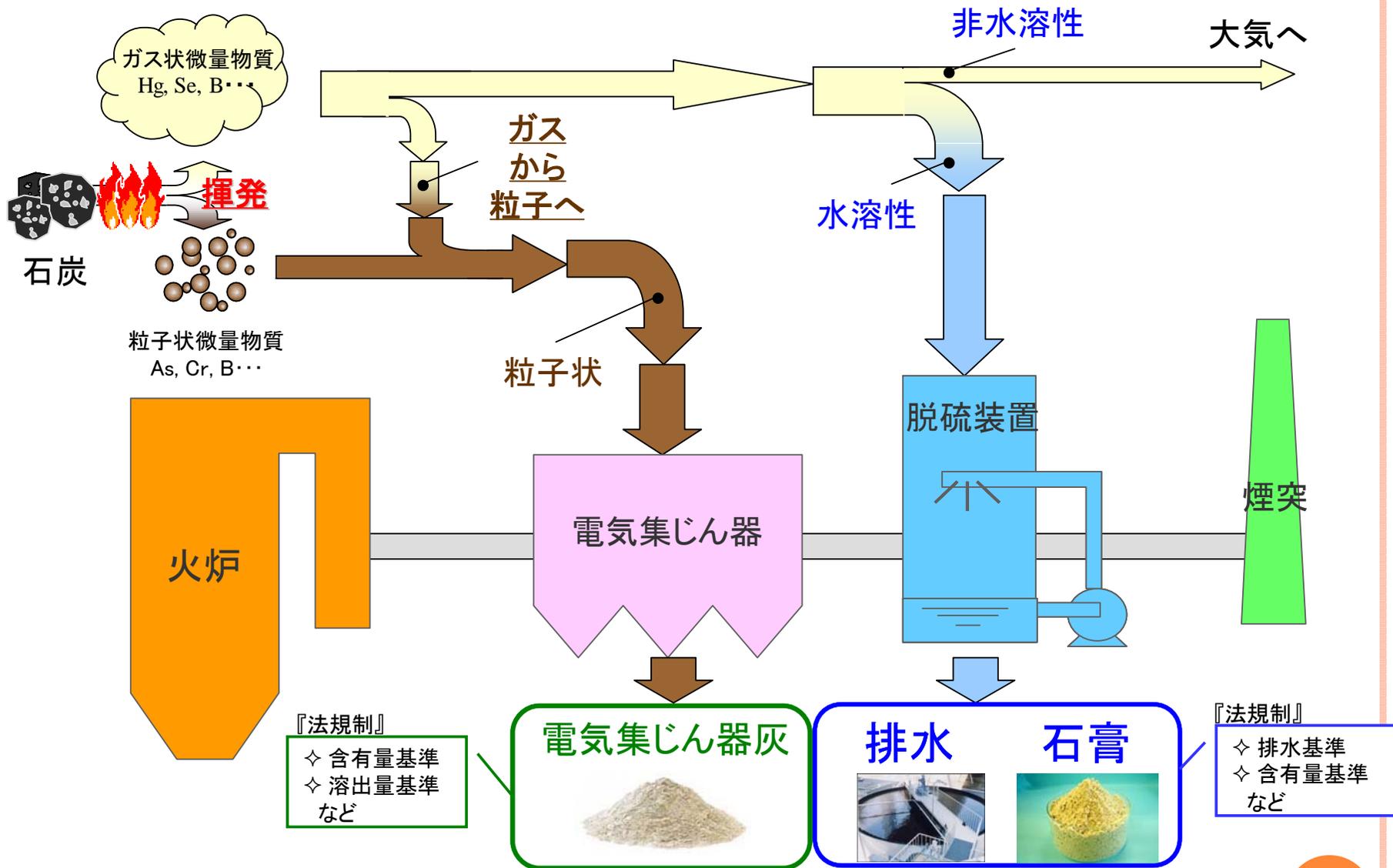


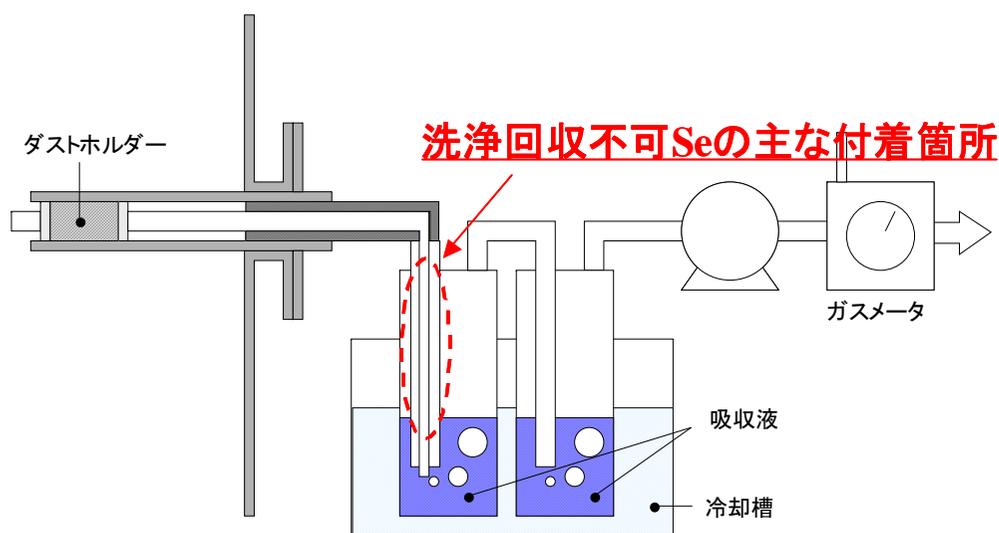
図 石炭利用プロセス内微量物質の挙動

# 課題

プロセス内挙動の把握のために使用する、ガス状セレン公定法は、燃焼排ガス中セレンの測定に対して十分な精度が得られない。

その原因として、以下の項目が考えられた。

排ガスサンプリング時にガス状セレンが配管へ付着し、既存の洗浄法では全量回収できない。



公定法の配管洗浄では回収できない

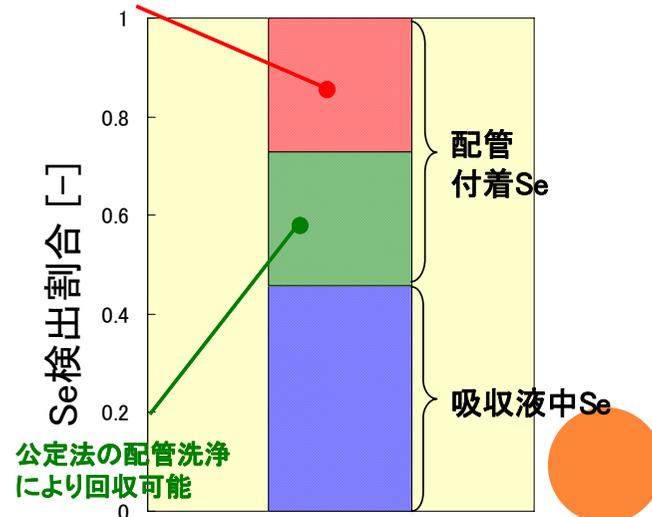


図 ガス状セレンの配管内付着場所

図 装置内セレンの検出先(例)

# 目的

配管へ微量に付着したセレンの化学形態を明らかにし、付着したセレンを簡易に回収できる方法を見出すことにより、排ガス中セレンの精度の高い測定法を確立する。



# 測定結果及び考察

## — 多素子SSD検出器による蛍光XAFS測定 —

BL16B2にて、多素子SSD検出器を用い、洗浄後に配管に残留するセレンの蛍光XAFS測定を行った。



# — 配管中付着セレンの化学形態 —

■ 標準試料と洗浄後配管内セレンのXAFSスペクトルの比較解析から、配管に微量に付着し、回収できないセレンは金属形態（0価のセレン）であることが明らかとなった。

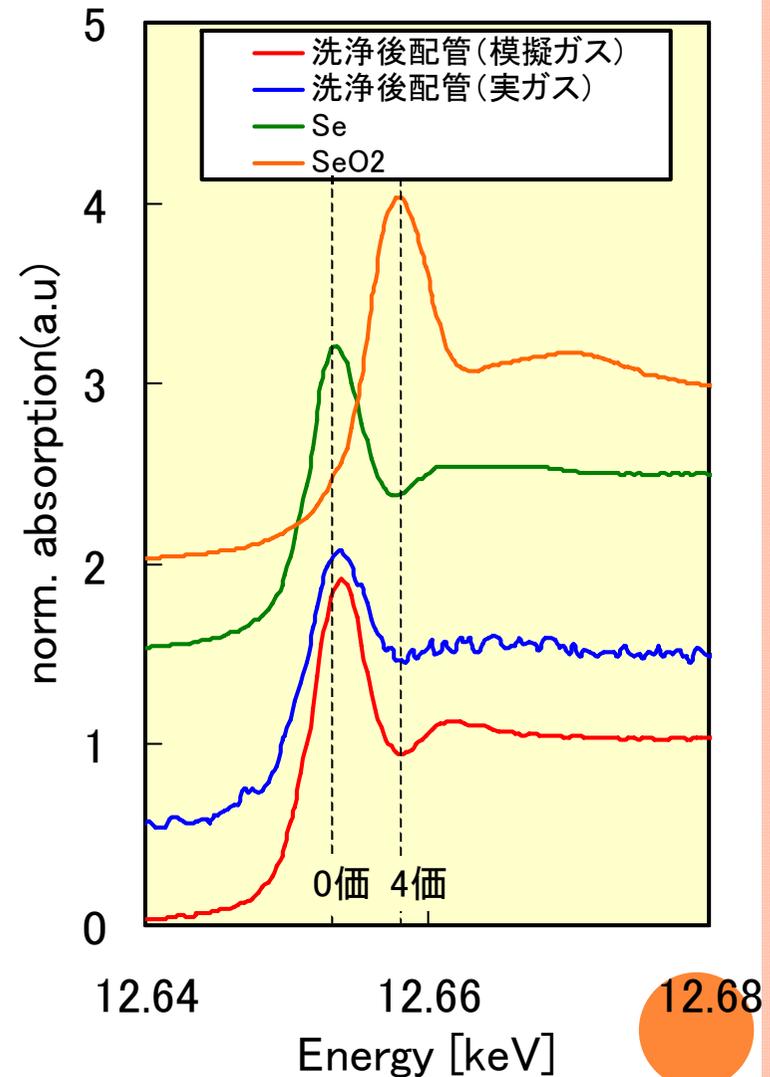


図 配管内セレンの吸収スペクトル

# ーガス状セレンの付着機構の解明ー

■ サンプルガス中にSO<sub>2</sub>および水蒸気が共存する場合、配管内でセレンが還元される。

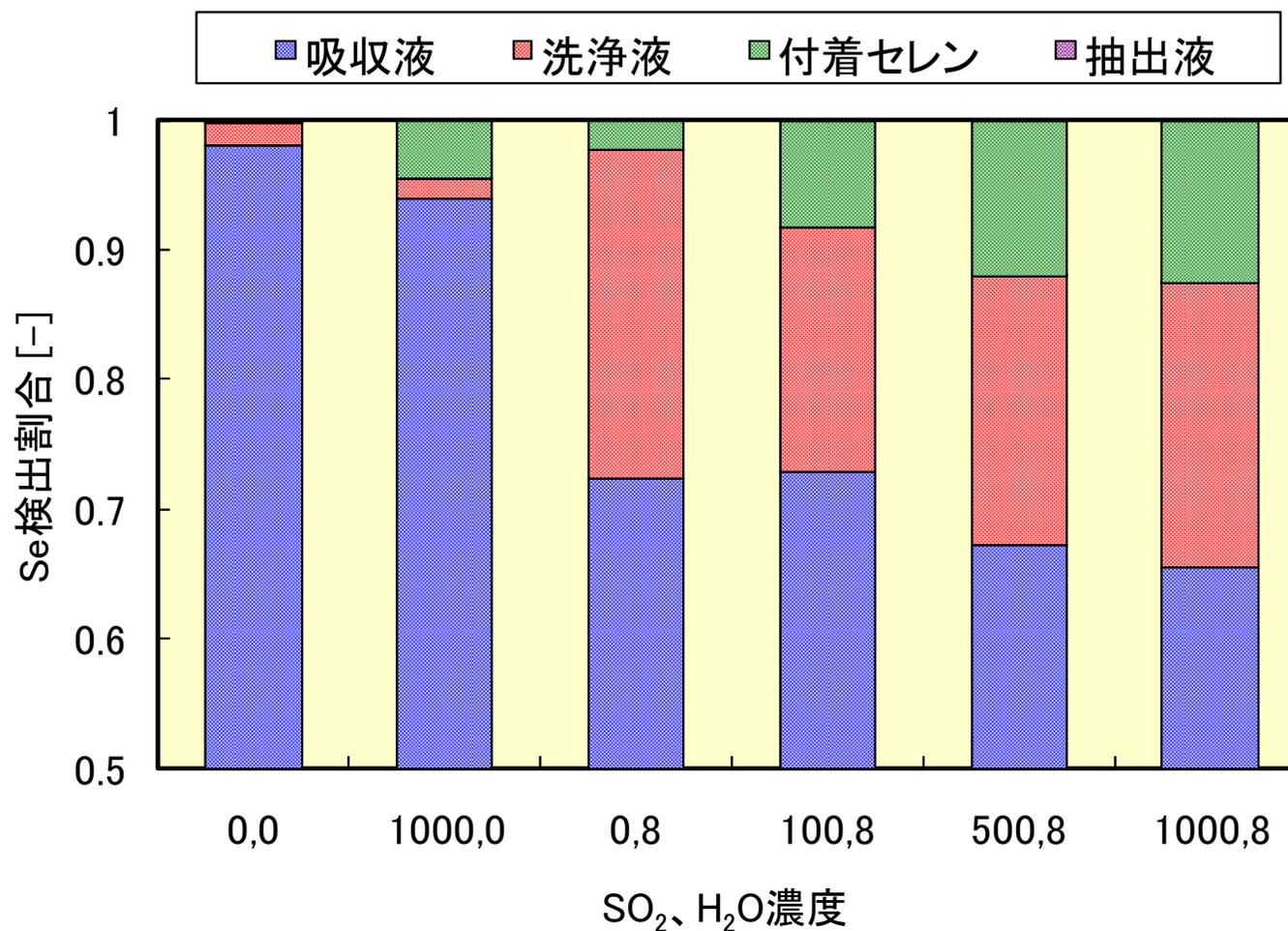


図 付着セレンとガス組成の関係

# —付着セレン回収方法(洗浄液)の検討—

## ■ 0価セレンを溶解する溶液で洗浄し回収する方法

「0価セレンは、酸化力のある酸に溶ける。」とされ、0価セレンは濃硫酸や温硝酸に溶解可能である。しかし、測定箇所でのこれら溶液は取り扱いが困難(不向き)である。



## ■ 0価セレンを水溶性の化学形態へ変換し回収する方法

酸化剤を用い、0価セレンを水溶性の4価または6価のセレンに酸化し、回収することが可能と考えられる。

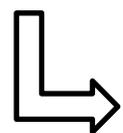
候補酸化剤『硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液』

しかしながら、0価セレンの溶解度は不明。



# —付着セレン回収方法(洗浄液)の検討—

■ 配管へ付着するセレンの量は最大 $1 \mu\text{g}$ 程度で、配管洗浄に40 mL程度の洗浄液を使用する。



■  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液は付着セレンを回収するための十分な溶解度を有することが明らかとなった。

表  $\text{KMnO}_4$ 溶液の0価セレン溶解性

試験溶液		溶解度 ( $\mu\text{g-Se/mL}$ )
$\text{KMnO}_4$ (3g/L)+ $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1+15)	Run 1	0.80
	Run 2	0.73
$\text{KMnO}_4$ (50g/L)+ $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1+15)	Run 1	2.05
	Run 2	1.88



# —付着セレン回収方法(洗浄液)の検討—

■  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液での洗浄により、これまで回収できなかった付着セレンをほぼ全量回収できる可能性が見出された。

回収法①: 従来の洗浄方法

回収法②: 新規洗浄方法

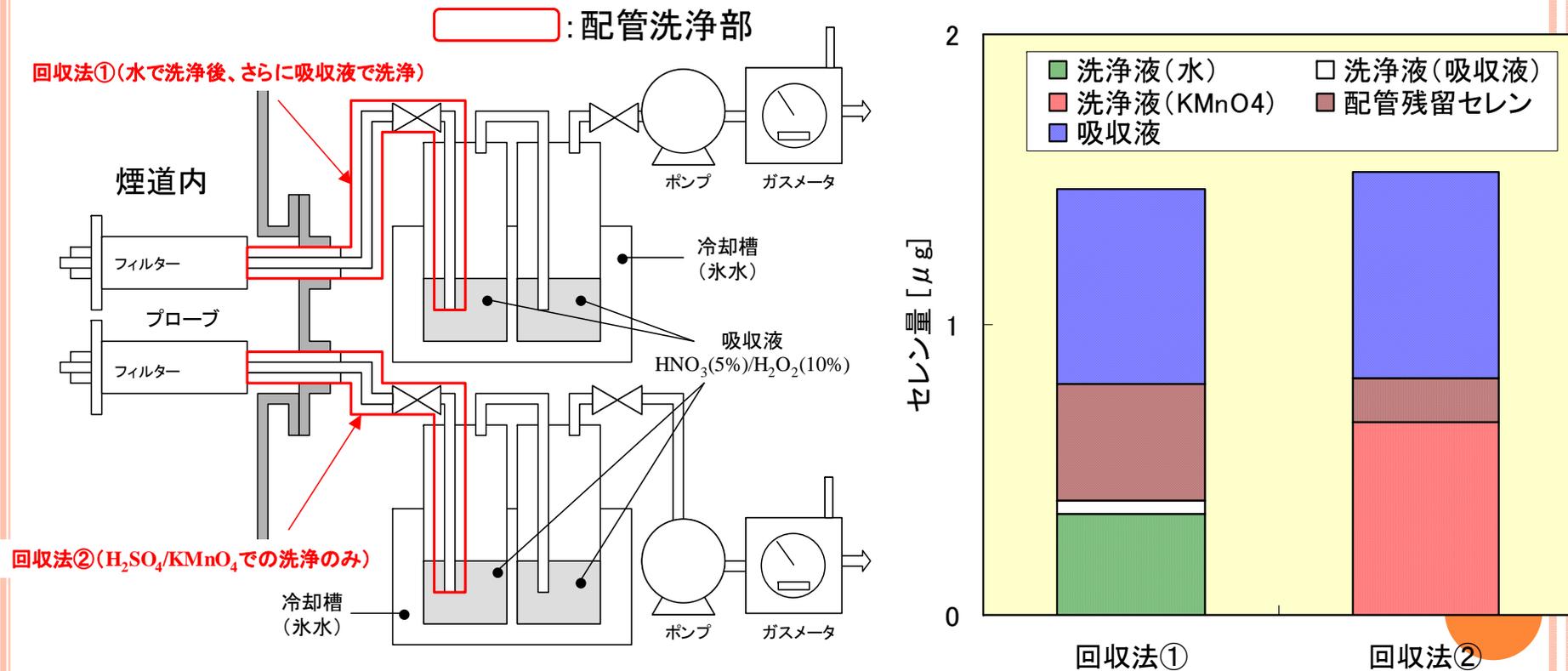


図 従来の洗浄法と $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液による洗浄法の比較

# まとめ

ガス状セレン測定時に付着するセレンの化学形態と付着セレンの回収法について検討した結果、以下の成果を得た。

- 排ガス中ガス状セレンを測定する際、セレンは配管内で0価のセレンに還元されることが判明した。
- 付着したセレンは、 $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液での洗浄により、ほぼ全量回収可能であることが明らかとなった。

なお、本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの受託研究として実施した。