

「微量成分の高精度分析手法の 標準化に資するデータ蓄積と 燃焼プロセスにおけるプラント内挙動の解明」 (事後評価)

(2007年度～2013年度 7年間)
プロジェクトの概要 (公開)

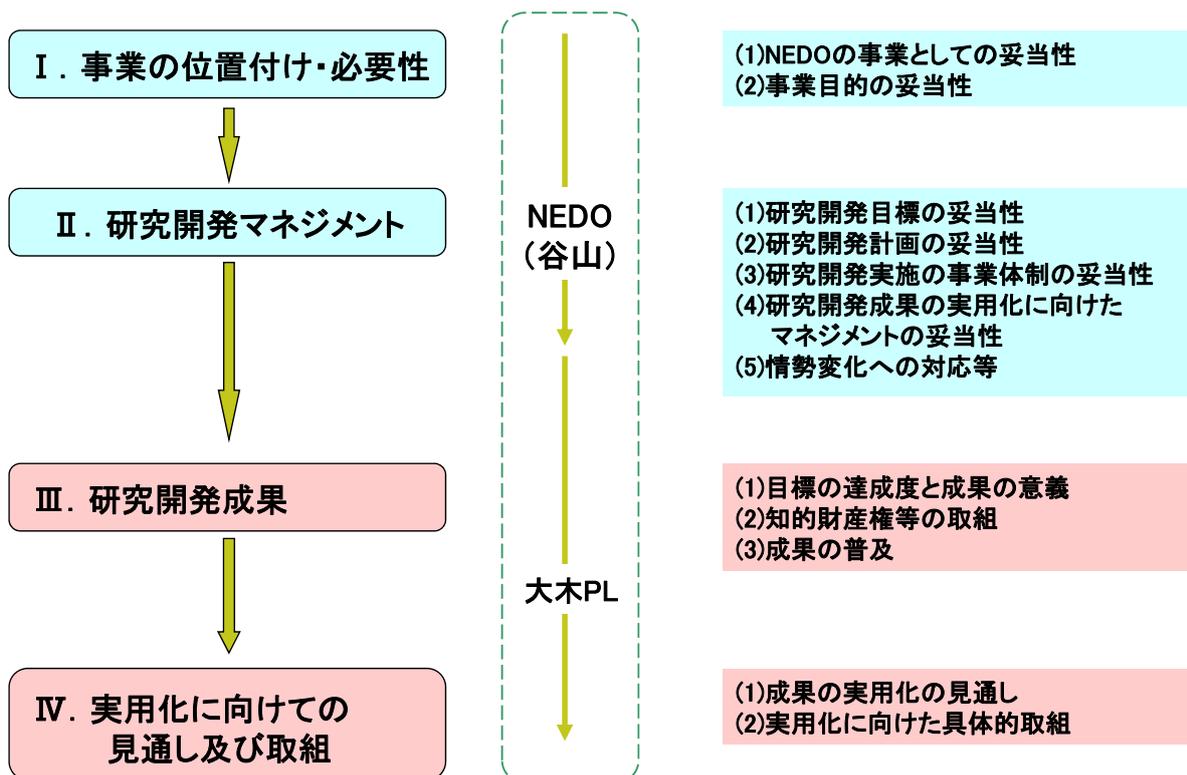
NEDO 環境部
鹿児島大学

2014年 9月 29日

1/28

発表内容

公開



2/28

◆旧枠組みと現行の枠組みの整理

旧枠組み

「戦略的炭素ガス化・燃焼技術開発 (STEP CCT)」

研究開発項目① 石炭利用プロセスにおける微量成分の環境への影響低減手法の開発

- (1) 微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積
- (2) 高度除去技術

研究開発項目② 次世代高効率石炭ガス化技術開発

計画変更(2010年3月)

「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト」

① ゼロエミッション石炭火力タータルシステム調査研究

② ゼロエミッション石炭火力基盤技術

研究開発項目(1) 革新的ガス化技術に関する基盤研究事業

研究開発項目(2) 次世代高効率石炭ガス化技術開発

研究開発項目(3) 石炭利用プロセスにおける微量成分の環境への影響低減手法の開発

- ア) 微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積
- イ) 高度除去技術

③ クリーン・コール・テクノロジー推進事業

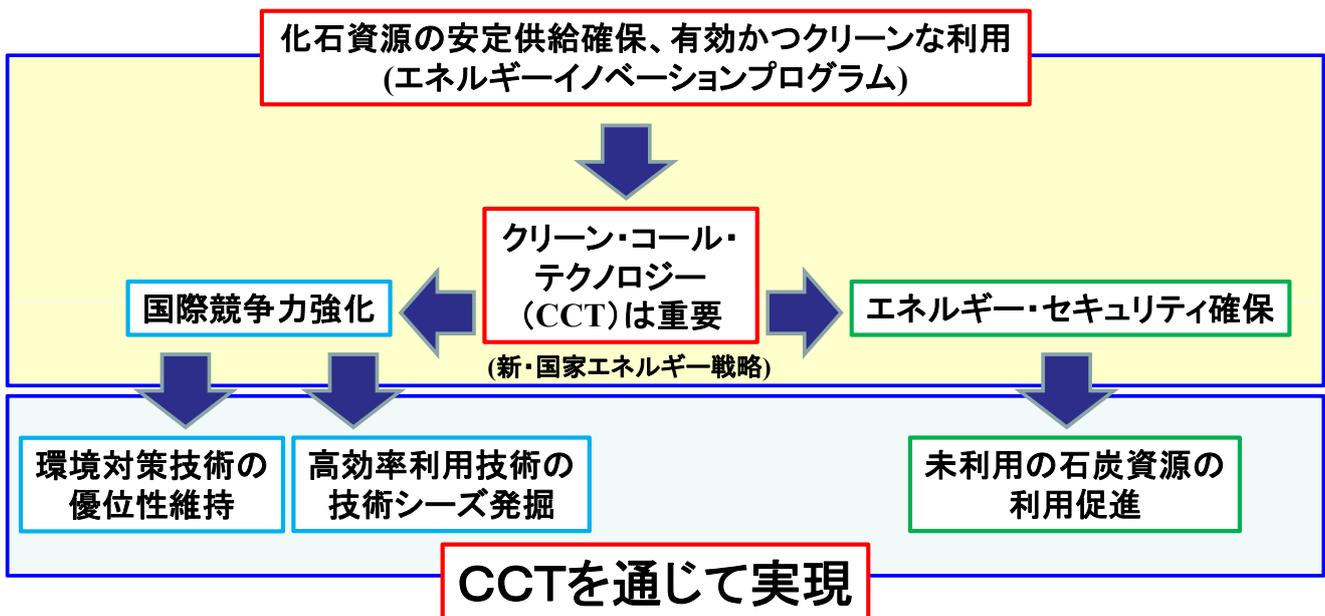
④ 燃料電池対応型石炭ガス化複合発電最適化調査研究

⑤ 革新的CO2回収型石炭ガス化技術開発

ア) CO₂回収型次世代IGCC技術開発
 イ) 石炭ガス化発電用高水素濃度対応低NOx技術開発

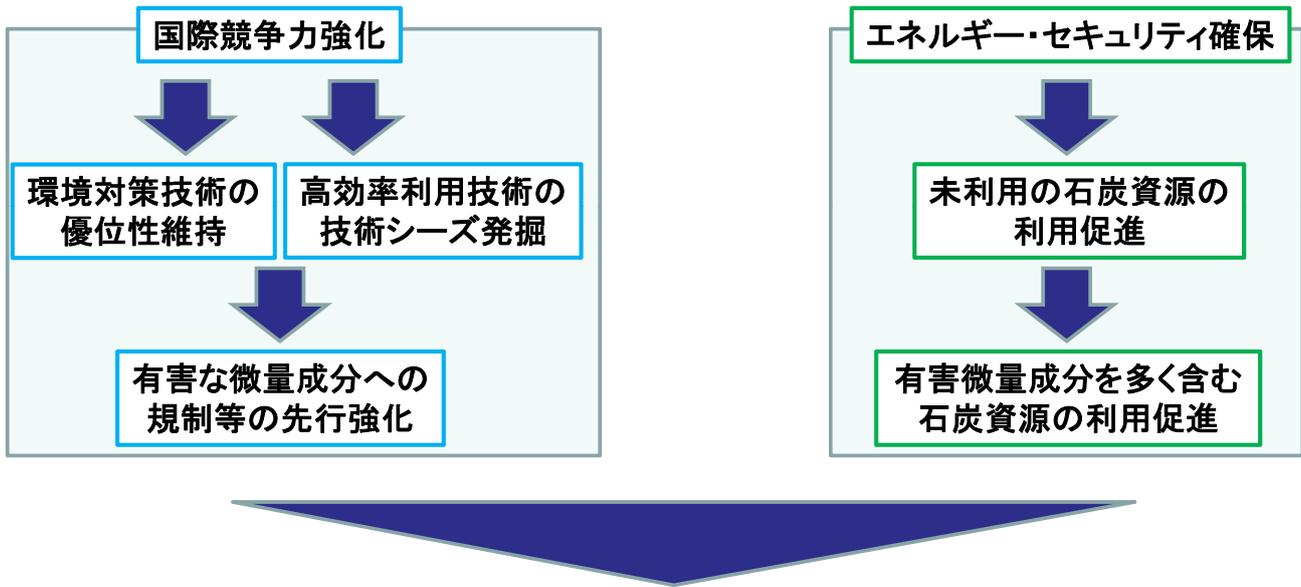
今回は、「微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積」が評価対象

◆社会的・政策的背景



1. 事業の位置付け・必要性について (1)NEDOの事業としての妥当性

◆事業の概要



微量成分の除去・排出抑制技術開発

1. 事業の位置付け・必要性について (1)NEDOの事業としての妥当性

◆技術戦略マップ(エネルギー分野)上の位置付け

<技術戦略マップ2009/エネルギー分野>

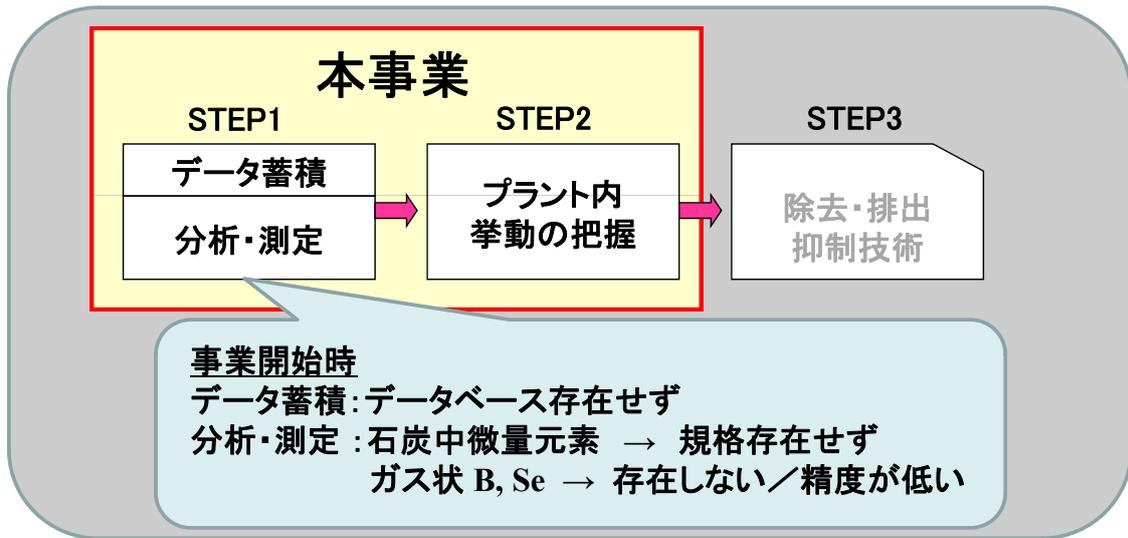
⑤「化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用」
に寄与する技術の技術ロードマップ(7/13)

【抜粋】

No.	エネルギー技術 個別技術	2010	2015	2020	2025	2030~
5612H	61.石炭火力発電 先進超々臨界圧火力 発電(A-USC)	送電端効率 42%HHV(600℃級)	46%HHV(700℃級)	46%HHV(750℃級)		
			ボイラー・タービン新合金開発 高温弁開発 高温耐熱銅溶接技術			
5613H	61.石炭火力発電 石炭ガス化複合発電 (IGCC)	送電端効率 41%HHV(250 MW実証機) 46%HHV(1500℃級GT・湿式ガス精製)	48%HHV(1500℃級GT・乾式ガス精製)	50%HHV(1700℃級GT・乾式ガス精製)	57%HHV(A-IGCC)	
			空気吹き石炭ガス化技術 多炭種対応技術 高効率酸素製造技術	低温高効率石炭ガス化技術 IGHAT 高温ガスタービン技術(1700℃級)		
5614H	61.石炭火力発電 石炭ガス化燃料電池 複合発電(IGFC)	プラント規模/送電端効率 実証機(1000 t/d級)		商用機(600 MW級/送電端効率55%HHV)	65%HHV(A-IGFC)	
			多炭種対応技術 酸素吹き石炭ガス化技術 乾式ガススクリーニング技術 精密ガススクリーニング技術	大容量高温形燃料電池		
5616D	61.石炭火力発電 微量物質排出削減技術					
			微量物質挙動把握 微量物質計測技術	微量物質捕集技術		

① 石炭利用プロセスにおける微量成分の環境への影響低減手法の開発

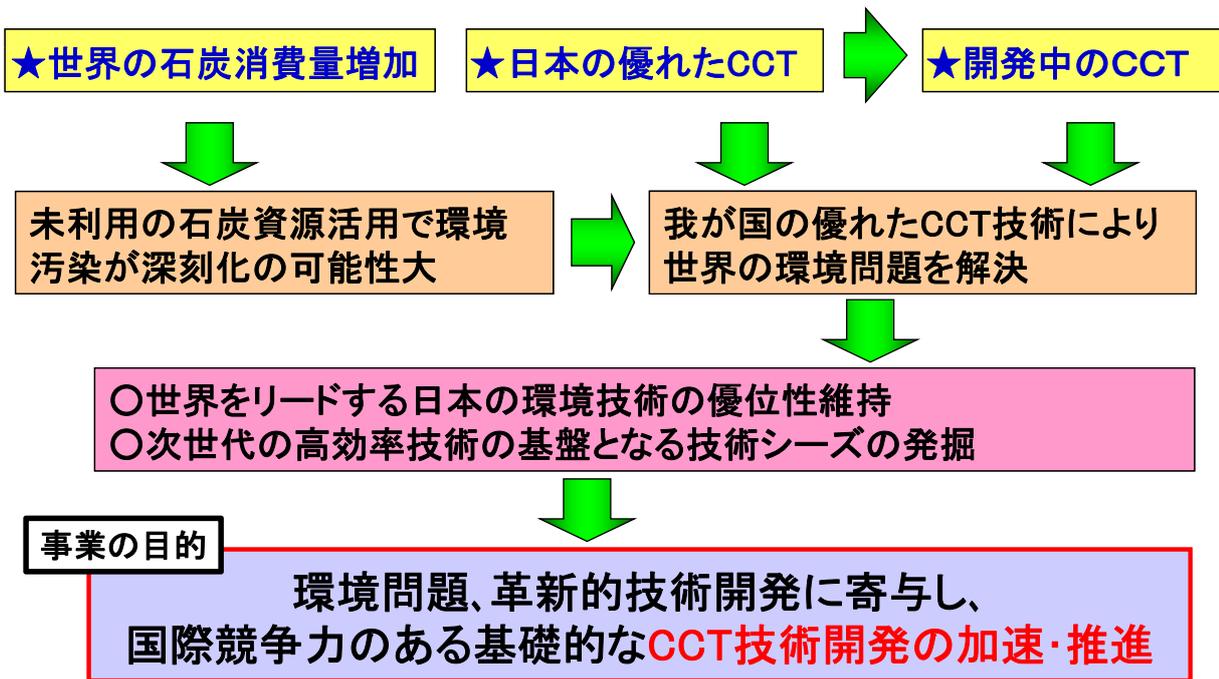
◆NEDOが関与する意義



本事業は 中長期的視野から実施
国の政策としての必要性
長い開発期間
分析技術単独では収益に貢献せず

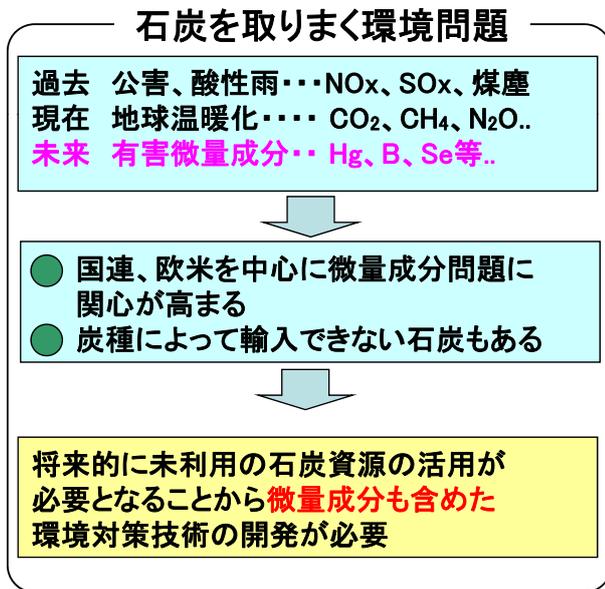
**NEDOの
関与が
必要**

◆事業の目的



1. 事業の位置付け・必要性について (2) 事業目的の妥当性

◆技術分野の選定

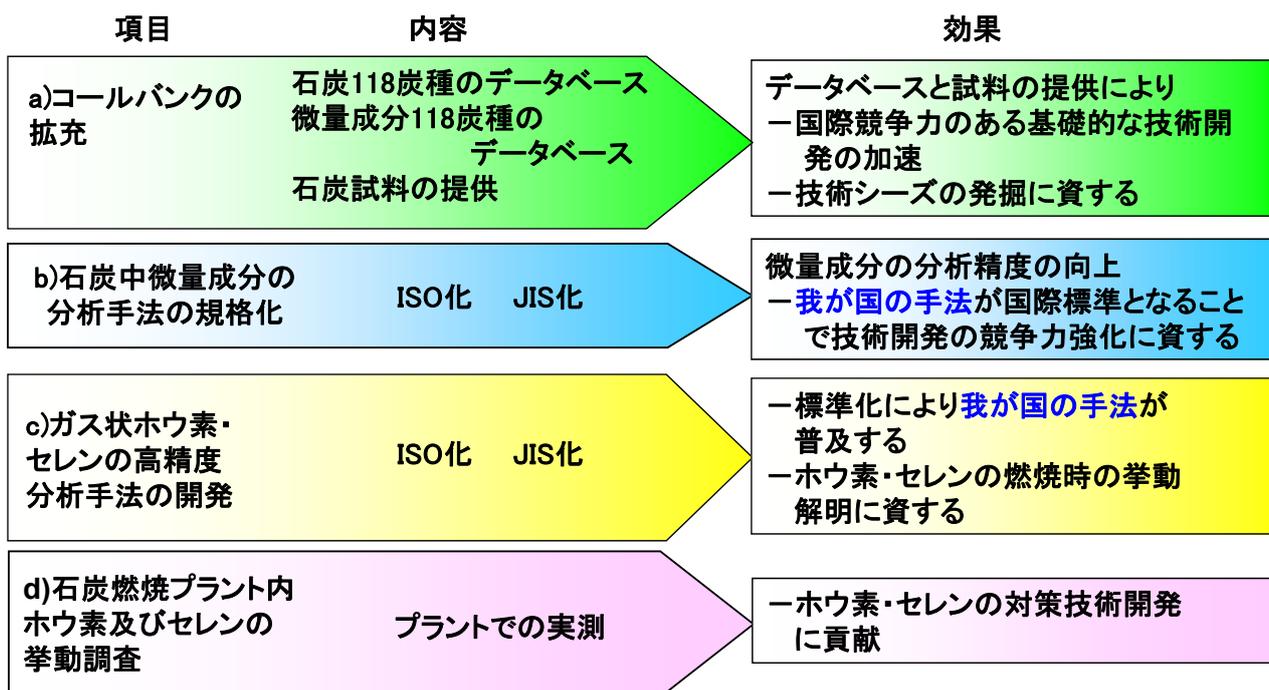


★我が国の環境基準、排出基準

規制項目	排水（排煙脱硫装置より）			石炭灰	
	環境基準	排出基準（有害物質）	排出基準（その他）	埋立基準（遮断型）	埋立地の地下水基準
カドミウム(Cd)	0.01	0.1		0.3	0.01
鉛(Pb)	0.01	0.1		0.3	0.01
六価クロム(Cr ⁶⁺)	0.05	0.5		1.5	0.05
砒素(As)	0.01	0.1		0.3	0.01
総水銀(Hg)	0.0005	0.005		0.005	0.0005
アルキル水銀	不検出	不検出		不検出	不検出
セレン(Se)	0.01	0.1		0.3	0.01
フッ素(F)	0.8	15(海域) 8(海域以外)			0.8
ホウ素(B)	1	230(海域) 10(海域以外)			1
亜鉛(Zn)			2	溶出による基準値	
溶解性鉄(Fe)			10		
溶解性マンガン			10		
クロム(Cr)			2		
銅(Cu)			3		

2. 研究開発マネジメントについて (1) 研究開発目標の妥当性

◆研究開発内容と効果



2. 研究開発マネジメントについて (1)研究開発目標の妥当性

◆研究開発目標と根拠

項目		目標	目標設定の根拠	
a) コールバンクの拡充	収集石炭数 石炭データ 微量データ (AIST法) (+ホウ素)	118炭種 118炭種 118炭種 40炭種	H18年度末でコールバンク100炭種収集済。H20～H25に3炭種/年ずつ収集。石炭データ、微量元素分析データ(AIST法)とも収集炭種に対し分析。AIST法で分析しないホウ素も加えた40炭種について微量元素含有量データを整える。	
b) 石炭中微量成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積	ISO JIS	本格案策定 JIS化活動	H22年度までは分析法開発とISOへの提案とし、以降継続して規格化を目指すこととした。また、並行してJIS化を行う。規格化にかかる時間を考慮し、目標は規格化完了ではないが、可能であれば前倒する。	
c) ガス状ホウ素・セレンの高精度分析手法の開発	Se B	ISO JIS ISO JIS	WD作成 JISC付議 - JIS化	H22年度までは、BのISO化を除き、測定法開発と規格化提案準備に当てる。以降、規格化活動を本格化させる。ISO化及びJIS化にかかる時間を考慮した最終目標とした。H20年度のNWI提案でホウ素のISO化への認識が低かったため、ホウ素ISO化は目標を設定しない。
d) 石炭燃焼プラント内ホウ素及びセレンの挙動調査		挙動解明		実機またはベンチプラントにおけるガス状および粒子状のホウ素及びセレンを測定し、プラント内の挙動を解明する。

2. 研究開発マネジメントについて (2)研究開発計画の妥当性

◆研究開発のスケジュール

主な実施事項	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy
a) コールバンクの拡充	→						
b) 石炭中微量成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積	→						
c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発、規格化	→		ガス状セレンの吸収剤の選定			最適サンプリング手法の構築	
	→						
	→						
	→						
	→						
d) ガス状微量成分の実装置での測定および挙動検討	発電所等実装置におけるガス状ホウ素およびセレンの分析手法の適用性評価、挙動データ取得および挙動検討						
e) 情報収集	国連環境計画の水銀・石炭パートナーシップへの対応						

2. 研究開発マネジメントについて (2) 研究開発計画の妥当性

◆ 開発予算

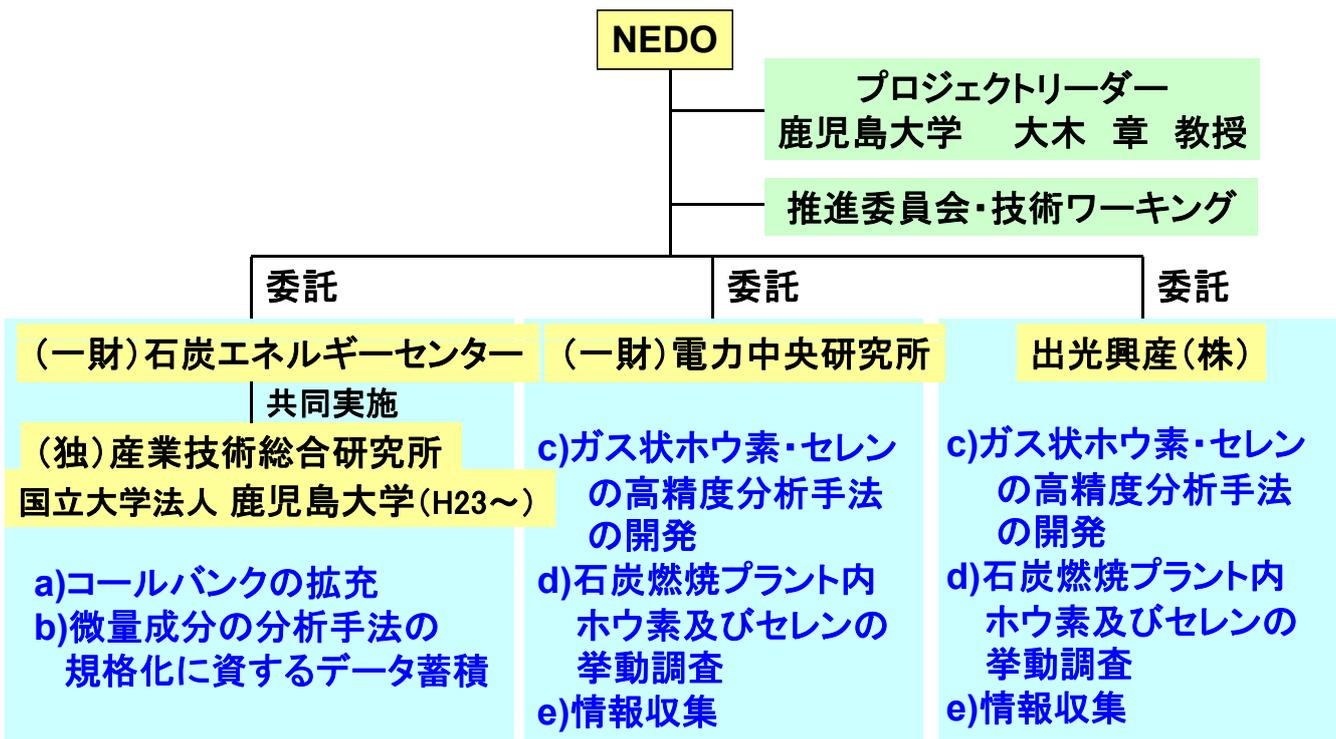
(単位:百万円)

主な実施事項	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	合計
a) コールバンクの拡充	2.6	2.9	4.4	19.2	13.2	14.2	15.9	72.3
b) 石炭中微量成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積	5.0	8.4	22.9	12.7	11.8	12.8	12.8	86.6
c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発、規格化								
d) ガス状微量成分の実装置での測定および挙動検討情報収集	9.0	13.1	23.5	22.8	31.6	31.4	29.6	161.0
e) 情報収集								
研究開発費	16.6	24.4	50.8	54.7	56.6	58.4	58.3	319.9

d)はH23fyより実施

2. 研究開発マネジメントについて (3) 研究開発実施の事業体制の妥当性

◆ 研究開発の実施体制



・推進委員会・技術ワーキングでは事業推進者の他、外部識者も参加し、事業の運営管理に反映させている。

◆ 実用化に向けたマネジメント

全体計画(適宜)
 PJ全体の計画策定及び進捗状況の確認
 (プロジェクトリーダー:大木 教授 (鹿児島大学)
 実施者側リーダー :寺前 主任研究員(出光興産)
 NEDO)



技術ワーキング(4回程度/年)
 事業の計画、進捗、関連情報の交換
 (メンバー:出光興産、電中研、JCOAL、産総研
 オブザーバー:NEDO、IHI、岡山大学)



規格化の可能性調査(委員会、3回/年)
 ホウ素、セレンのISO化、JIS化の原案作成、審議提案等
 外注先:(社)産業環境管理協会

◆ 実用化に向けたマネジメント(H23年度~)

全体計画(適宜)
 PJ全体の計画策定及び進捗状況の確認
 (プロジェクトリーダー:大木 教授 (鹿児島大学)
 NEDO)



推進委員会(2回程度/年)
 ・事業の計画、進捗報告、関連情報の交換
 ・外部推進委員を設置し、プロジェクトの方向性、
 技術普及に向けた取り組み等を議論
 (委員長:成瀬教授(名古屋大学)
 委員:菅原教授(秋田大学)
 高岡教授(京都大学)
 吉川副所長兼企画センター長(パブ日立)
 成川主任研究員(産総研))

中間評価指摘を踏まえ、
 ユーザーや有識者を加えた
 推進委員会に改編



規格化の可能性調査(委員会、3回程度/年)
 ホウ素、セレンのISO化、JIS化の原案作成、審議提案等
 外注先:(一社)産業環境管理協会

◆ 中間評価結果への対応(平成21年8月6日実施)

【総合評価】

本プロジェクトにおける微量物質の排出削減技術ならびに分析技術は、環境問題とエネルギー安全保障等の観点からエネルギーイノベーションプログラムに合致しており、**NEDO事業として高く評価**できる。中間目標に対しては、概ね達成している。また、ニーズに対応した研究であり、**実用化や出口のイメージは明確**になっている。

評価指摘事項	対応内容
独立したプロジェクトとして評価	高度除去等と分離し、 独立して評価 を実施した
研究テーマ間の相互展開と共に、ユーザの意見等の吸い上げも必要	有識者やユーザーを加えた 技術ワーキング委員会や推進委員会 を有効に活用した
石炭中の微量成分分析では、HFが不要な理由を明確に	硝酸で ケイ酸塩鉱物マトリクス のAIを溶解させることで微量成分が抽出されることを確認
AIST法の改良についても検討すべき	他機種への適用のための 条件最適化 などを行った
中間目標達成後の具体的な目標と研究計画を設定すること	AIST法はまず JIS化をめざす こととし、ガス状セレンの JIS化、ISO化 、ガス状ホウ素の JIS化 に関する目標、計画を設定した

◆ 自主中間評価結果への対応(平成23年1月23日実施)

【総合評価】

本プロジェクトは、大きく3つの研究テーマから成るが、どれも研究インフラ整備事業として日本の産業競争力強化に資するものであり、**NEDOの事業として相応しい**。これまでの成果に基づき、コールバンクは低品位炭への展開、分析法はJIS、ISO等の規格化を目指す点も、**3年間の延長理由として妥当**である。

評価指摘事項	対応内容
ISO化は難易度が高いので、期間中に行うことを明確にすべき	AIST法はまず JIS化をめざす こととし、ガス状セレン分析の ISO化はWD作成 を最終目標に設定
各テーマ間の連携が必要	コールバンク石炭を AIST法により分析 。ガス状ホウ素セレン分析に使用する石炭の AIST法分析
複数の分析機関や分析法によるクロスチェックが必要	ラウンドロビンテスト を行った。水銀データについては別法により クロスチェック した。
コールバンク石炭の拡充(炭種選択の意義の明確化)	ユーザーからの要望の高い 低位品炭 を中心に、拡充を行った
データベースの管理と公開について	一般分析についてはHP上で公開しているが、微量元素データは、 公開方法を検討中

3. 研究開発成果 事業の背景、実施項目と目的

公開

背景

1. 100炭種の石炭を保管し一般分析値とともに試料を提供するコールバンクが存在し、その活用は日本のCCT技術の発展、石炭研究者間の交流に寄与してきたが、微量元素のデータはない。
2. 石炭中微量元素の分析方法の国内・海外規格はない。
3. 石炭燃焼排ガス中の微量成分測定方法は規格として存在しないかあっても精度が低い。

実施項目 と 目的

1. コールバンクの拡充
コールバンクの維持・管理を推進するとともに、今後とも日本では多種の石炭を使用することが予想されるなか、さらに炭種数を拡充し微量元素のデータも加える。
2. 石炭中微量元素の分析方法の確立・規格化
規格化をめざすとともに、コールバンクデータベースの拡充する。
3. 石炭燃焼排ガス中の微量元素測定方法の開発と規格化
揮発性の高いホウ素及びセレンに注目しこれらのガス中測定方法を確立・規格化し、日本発の技術として世界へ発信する。
4. 石炭燃焼プラント内ホウ素及びセレンの挙動調査【H23年度～】
上記で開発した手法を活用し、プラントでの実測等により微量元素挙動を解明する。
5. 情報収集
水銀を中心に排出抑制技術や規制動向等の調査を行う。

3. 研究開発成果 (a) コールバンクの拡充

公開

コールバンク

試料

- 平成26年1月現在、米国炭10炭種、中国炭20炭種、豪州炭36炭種、インドネシア炭25炭種、ロシア炭7炭種、南アフリカ炭7炭種、ベトナム炭1炭種、カナダ炭3炭種、コロンビア炭2炭種、EU炭1炭種、インド炭1炭種、日本炭5炭種の合計118種を保管。標準灰試料6種(石炭灰有効利用委員会他との連携)。
- 元素分析、工業分析、マセラル分析、灰の組成・性状分析等のデータベースを構築。
- Brain-CプログラムのフォローアップおよびSTEP-CCT関係試験研究機関のニーズに応じて配布。
- 銘柄ではなくSSナンバーで管理。

供給形態

- 粒度：-5mm、-1mm、-100メッシュ
- 重量：約100g
- 容器：ラミネートパック

3. 研究開発成果 (a) コールバンクの拡充

公開

目標達成度

項目	目標	達成状況	評価	
コールバンクの拡充	収集石炭数	118炭種	計画通り18種を拡充し、計118炭種とした	○
	石炭一般データ	118炭種	118炭種について、一般データを取得した	○
	微量元素データ	118炭種	ホウ素以外の微量元素について、118炭種のデータを取得した	○
	ホウ素データ	40炭種	ホウ素について、40炭種のデータを取得した	○

◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

21/28

3. 研究開発成果 (b) 石炭中微量元素成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積

公開

石炭中微量元素の分析方法の標準化

- ・マイクロ波照射酸処理法+ICP-AES/MS
フッ酸を使わないマイルドな前処理法(低環境負荷)
フッ酸を用いる従来法より回収率の点で有利な分析が可能
- ・国際標準法としてISO提案
→ 分析ガイダンスISO23380:2008に採択(2008年10月発行)

● 従来の石炭処理法の問題点

乾式酸化分解法
(燃焼により石炭を灰化、アルカリにより灰を溶融し、硝酸で溶解) 感度→低
効率→低

湿式酸化分解法
(HClO_4 , HCl , HF , H_2SO_4 , H_3BO_3 等複数の酸を用い石炭を完全に分解)



従来の分解用試薬:
 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$
 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$

フッ酸が必須
腐食の問題、感度が低い
分析時の塩素の干渉

マイクロ波支援分解法

$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ or HNO_3
フッ酸不要

マイクロ波加熱を援用したフッ酸
を用いない穏和な処理法の確立



ICP-AES/MS

ICP-AES(OES): 誘導結合プラズマ発光分光分析

ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析

3. 研究開発成果

公開

(b)石炭中微量成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積

目標達成度

項目		目標	達成状況	評価
石炭中微量成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積	ISO	本格案策定	・AIST法がISOガイダンス (ISO23380)として制定された。 ・ISO/TC27において本規格化に向けて活動を実施。	○
	JIS	JIS化活動	JISC石炭・コークス規格委員会の指導のもと、JIS規格案作成のためラウンドロビンを実施。	○

◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

23/28

3. 研究開発成果

公開

(c)ガス状B・Seの高精度分析手法の開発、規格化及び挙動調査

背景 ホウ素とセレンは、排ガス中で一部がガスとして存在する。両元素には排水基準が設定され、プラント内挙動の解明が望まれるが、排ガス中の両元素を十分な精度で測定できる方法が規定されていない。

目的 排ガス中のガス状ホウ素、セレンの高精度分析手法を開発し、規格化に向けた活動を行う。
開発した分析手法を用いてプラント内挙動を検討し、挙動に及ぼす影響因子を抽出する。

実施内容

- ガス状ホウ素、セレンの高精度分析手法の開発
- 開発した分析手法の規格化
- ホウ素、セレンのプラント内挙動の解明
- 国連環境計画の水銀・石炭パートナーシップへの対応

24/28

3. 研究開発成果

公開

(c) ガス状B・Seの高精度分析手法の開発、規格化及び挙動調査

目標達成度

項目	目標	達成状況	評価		
ガス状B・Seの高精度分析方法の開発	B Se	開発完了	従来法の課題抽出、解決策の検討により簡便且つ高精度なガス状B・Seの測定方法を開発した。	○	
分析手法の規格化	B	ISO	—	—	—
		JIS	JIS化	JIS化完了(2012年8月)	○
	Se	ISO	WD作成	DIS案段階、今年度末～来年度にISO化完了見込。	◎
		JIS	JISC付議	今年度末～来年度にJIS化完了見込。	○
石炭燃焼プラント内ホウ素及びセレンの挙動調査	挙動解明	プラント内のB, Seの挙動に影響を与える因子をそれぞれ解明した。	○		

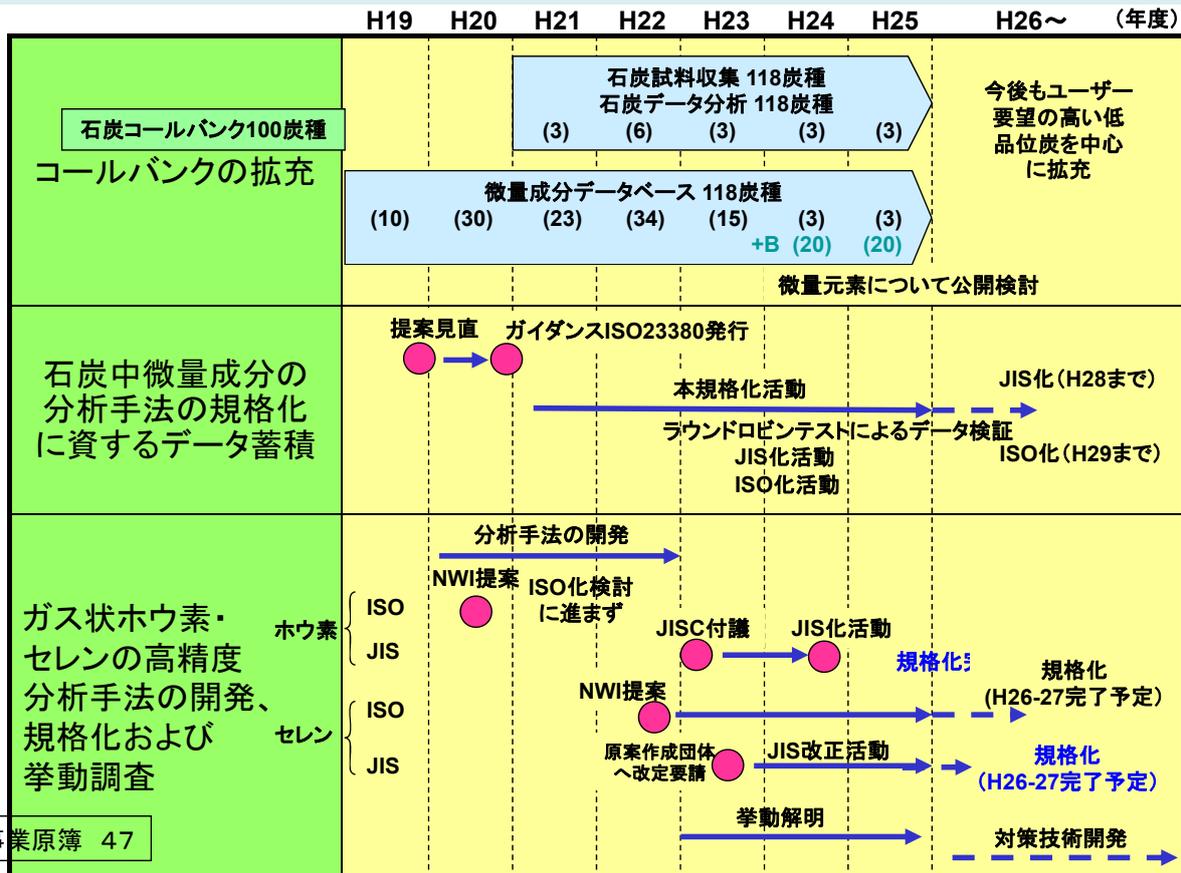
◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

25/28

4. 実用化に向けての見通し及び取り組み

公開

規格化の見通しなど



5. 成果の波及 コールバンクの実績および外部発表

公開

(1) コールバンクの実績

登録ユーザー数: 約660ユーザー

資料提供件数(H19年度~H25年12月): 2,969件

(2) 外部発表

研究発表

学会発表(国内): 27件

学会発表(海外): 11件

査読論文: 2件

(3) 特許出願

本事業は、分析手法を開発し、規格・標準化を目的とするものである。
そのため、権利化が目的ではないことから、特許出願は行わなかった。

27/28

4. 実用化に向けての見通し及び取り組み 波及効果

公開

- ・ コールバンクの活用によるCCT技術開発の促進
- ・ 微量元素分析技術の利用による環境汚染防止対策の向上
- ・ ホウ素、セレンの挙動解明、除去技術の開発

コールバンク

石炭中微量元素成分の
分析手法の規格化

B、Seの高精度分析手法の
開発、規格化と挙動解明

種々の石炭利用技術への適用

環境対策や資源有効利用への貢献

28/28

コールバンクの拡充

独立行政法人産業技術総合研究所 一般財団法人石炭エネルギーセンター

内容

1. コールバンクの状況
2. コールバンクデータベースの状況
3. コールデータベースの利用状況
4. コールバンクのユーザー評価

1

1. コールバンクの状況(1) サンプルの状況

試料

平成26年1月現在、米国炭10炭種、中国炭20炭種、豪州炭36炭種、インドネシア炭25炭種、ロシア炭7炭種、南アフリカ炭7炭種、ベトナム炭1炭種、カナダ炭3炭種、コロンビア炭2炭種、EU炭1炭種、インド炭1炭種、日本炭5炭種の合計118種を保管。標準灰試料6種(石炭灰有効利用委員会他との連携)。

元素分析、工業分析、マセラル分析、灰の組成・性状分析等のデータベースを構築。

Brain-CプログラムのフォローアップおよびSTEP-CCT関係試験研究機関のニーズに応じて配布。銘柄ではなくSSナンバーで管理。

供給形態

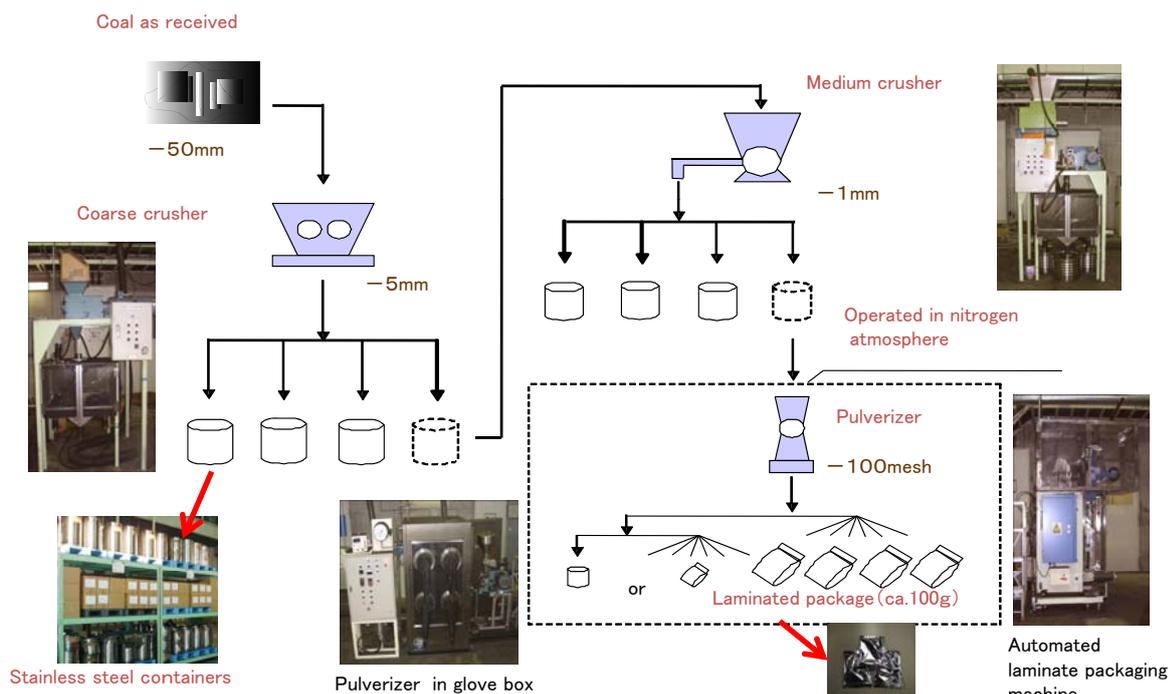
粒度: -5mm、-1mm、
-100メッシュ

重量: 約100g

容器: ラミネートパック

2

1. コールバンクの状況(2) 試料調整のフロー



事業原簿 20

3

1. コールバンクの状況(3) 提供履歴

- ・ 分析値の提供(JCOAL)
 - コールバンクデータベースへの登録ユーザー数: 約660ユーザー →別途
- ・ 試料提供件数(AIST)
 - 平成17年度: 220検体
 - 平成18年度: 181検体
 - 平成19年度: 458検体
 - 平成20年度: 202検体
 - 平成21年度: 1453検体(+灰6.0kg)
 - 平成22年度: 304検体(+灰9.5kg)
 - 平成23年度: 196検体(+灰10.0kg)
 - 平成24年度: 250検体(+灰11kg)
 - 平成25年度*: 106検体(+灰4kg) 全 3370検体
- ・ データベースの利用方法
 - 一般分析値のデータベースについては、JCOALに所定の申込をしたうえでパスワード発給を受け、ウェブサイトからアクセス可能。コールバンクの拡充
 - H25FY3炭種(STEP-CCT試験炭、電力向け亜瀝青炭2種)*受入

4

2. コールバンクデータベース(1) 概要

・現在の利用状況

JCOALホームページ上から登録し閲覧可能。

<http://www.jcoal.or.jp/coaldb/coaldata/>

<新規登録者数>

～2009年度末 407ユーザー
2010年度～ 262 ユーザー

<利用者の目的>

- 石炭の特性把握、情報収集
- 石炭品質調査
- ボイラーメーカー、電力会社の参考データ
- 新事業開発の情報収集

5

2. コールバンクデータベース(2) 閲覧画面

The screenshot shows the website for the Japan Coal Energy Center (JCOAL). The header includes the JCOAL logo and the text "一般財団法人 石炭エネルギーセンター Japan Coal Energy Center". There is an "ENGLISH" button in the top right corner. Below the header is a search bar. The main content area is titled "コールデータバンク" (Coal Data Bank) and features a large banner image of a coal mine. Below the banner, there is a navigation breadcrumb: "石炭エネルギーセンター TOP > コールデータバンク > 石炭利用基盤技術データベース". The main section is titled "石炭利用基盤技術データベース" (Coal Utilization Base Technology Database). It contains a paragraph of text: "本システムは、平成7～16年度に、NEDOとCCUJ（現JCOAL）で行った「石炭利用基盤技術開発」プロジェクトの中で得られた「石炭の基礎物性」、「反応特性」及び「報告書」をデータベースにまとめたものです。この「石炭利用基盤技術データベース（COAL DB）」が、これからの石炭分野の発展のために、効果的に利用されることを期待しています。" Below this text is a "利用する" (Use) button. To the right of the main content, there is a sidebar with several links: "石炭関連ニュース", "各国の石炭事情", "石炭技術情報", "石炭関連資料", and "石炭利用基盤技術データベース". At the bottom of the page, there is a note: "石炭利用基盤技術データベース（COAL DB）のご利用には、「ユーザーID」と「パスワード」が必要です。以下の「登録する」ボタンよりお申込みください。" and a "ユーザー登録申請フォーム" (User Registration Application Form) button.

6

2. コールバンクデータベース(3) 閲覧画面の展開

各種メニューから閲覧可能

2. コールバンクデータベース(4) 閲覧可能データの例

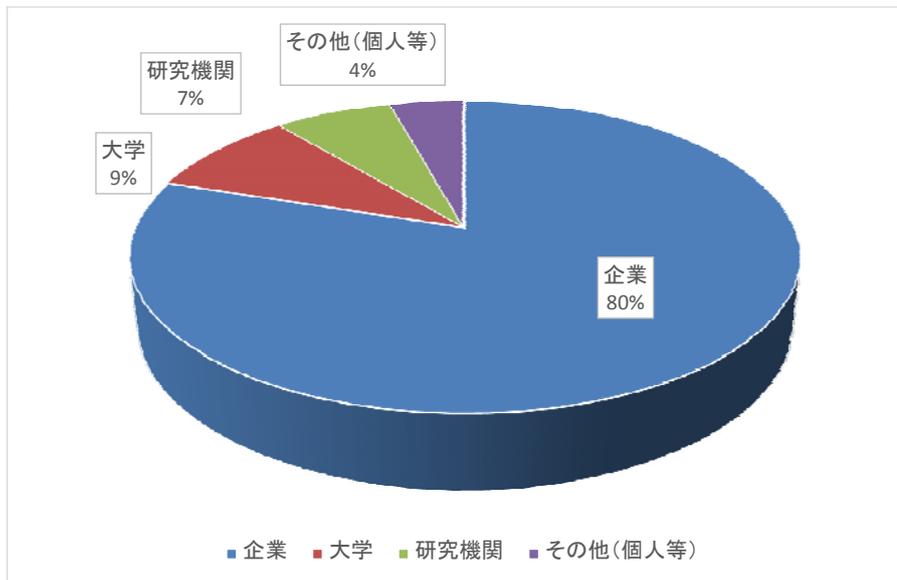
標準炭一般分析		単位	基準	SS001	SS002	SS003	SS004	SS005	SS006	SS007	SS008	SS009	SS010	SS011	SS012	SS013	SS014	SS015
				AUS	AUS	AUS	CHN	JPN	AUS	AUS	AUS	IDN	IDN	IDN	IDN	AUS	AUS	COL
工業分析	W	wt%	a.d.	2.52	2.24	3.00	3.16	3.76	2.03	2.30	2.99	10.62	4.36	12.58	15.38	3.00	4.10	2.90
	A	wt%	a.d.	14.97	14.52	8.56	9.68	12.08	11.92	15.00	11.90	4.98	5.14	1.58	3.38	13.70	13.60	8.30
	VM	wt%	a.d.	26.30	38.04	28.44	28.76	43.98	35.56	31.60	31.22	40.68	39.64	40.65	38.88	29.40	31.00	35.30
発熱量	FC	wt%	a.d.	56.21	45.20	60.00	58.40	40.18	50.49	51.10	53.89	44.32	50.86	45.19	42.36	53.90	51.30	53.50
		cal/g	a.d.	6,820	6,800	7,000	6,930	6,680	7,030	6,630	6,760	5,960	7,140	6,050	5,780	6,750	6,550	7,120
元素分析	Ash	wt%	d.b.	15.36	14.85	8.82	10.00	12.55	12.17	15.35	12.27	4.90	5.37	1.81	3.99	14.12	14.18	8.55
	C	wt%	d.b.	72.71	69.14	75.60	74.40	68.84	72.24	70.90	72.58	69.90	72.22	71.73	70.34	71.90	70.10	73.76
	H	wt%	d.b.	4.12	5.16	4.30	4.21	5.44	4.90	4.52	4.74	5.00	5.22	5.02	4.88	4.24	4.31	5.40
	N	wt%	d.b.	1.44	1.04	1.67	0.95	1.02	1.57	1.14	1.56	1.04	1.36	1.06	1.42	1.39	1.64	1.46
	S	wt%	d.b.	0.41	0.48	0.28	0.66	0.10	0.48	0.56	0.39	0.19	0.60	0.00	0.60	0.30	0.24	0.58
全硫黄	O	wt%	d.b.	5.96	9.02	9.33	9.78	12.05	8.64	7.53	8.46	18.17	15.23	20.38	18.77	8.05	9.53	10.25
		wt%	d.b.	0.50	0.52	0.30	0.75	0.28	0.61	0.56	0.40	0.23	0.64	0.16	0.90	0.33	0.34	0.63
灰組成	HGI	-	-	52	40	69	55	37	39	44	53	44	47	37	54	48	55	46
	SiO ₂	wt%		46.26	59.76	61.28	52.86	50.29	58.42	67.40	65.51	57.15	53.30	21.34	28.90	58.30	51.00	65.39
	Al ₂ O ₃	wt%		32.61	28.46	30.87	20.39	23.54	21.26	26.31	26.01	26.47	25.98	9.18	18.98	28.97	28.12	17.84
	Fe ₂ O ₃	wt%		5.14	2.23	2.18	15.95	6.24	5.60	0.90	3.07	5.77	9.90	10.53	11.87	4.24	5.48	7.76
	CaO	wt%		7.66	2.01	0.86	2.68	9.55	5.73	0.33	0.87	3.54	1.95	20.63	11.89	1.99	7.65	1.80
	MgO	wt%		1.33	0.74	0.37	0.89	1.95	1.45	0.26	0.50	0.96	1.74	6.84	4.28	0.92	1.67	0.89
	Na ₂ O	wt%		0.89	1.02	0.34	0.46	1.26	0.49	0.06	0.15	0.50	0.98	5.84	0.90	0.54	0.84	0.57
	K ₂ O	wt%		0.69	0.58	0.35	1.05	1.08	0.74	2.36	1.06	0.82	1.92	0.76	0.70	1.62	0.60	1.98
	SO ₃	wt%		1.63	0.80	0.62	2.57	3.96	3.19	0.07	0.26	2.05	1.56	23.08	15.63	0.56	1.69	1.50
	P ₂ O ₅	wt%		1.23	0.56	0.43	0.61	0.56	0.47	0.24	0.54	0.59	0.42	0.07	2.40	0.05	0.82	0.67
	TiO ₂	wt%		1.42	1.61	1.61	0.77	1.22	1.27	1.28	1.28	1.56	1.16	0.48	1.04	1.29	1.27	0.75
	V ₂ O ₅	wt%		0.05	0.08	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.05	0.04	0.05	0.03	0.03	0.05
	MnO	wt%		0.05	0.02	0.04	0.13	0.10	0.05	0.02	0.02	0.01	0.26	1.09	2.46	0.06	0.10	0.04
	灰の溶解性(酸化)	軟化点	°C		1,400	>1,500	>1,500	1,310	1,270	1,270	>1,500	>1,500	1,490	1,400	1,270	1,275	1,570	1,300
融点		°C		1,490	>1,500	>1,500	1,380	1,320	1,380	>1,500	>1,500	1,490	1,480	1,280	1,305	1,585	1,370	1,415
溶流点		°C		>1,500	>1,500	>1,500	1,415	1,470	1,480	>1,500	>1,500	>1,500	>1,500	1,310	1,405	>1,600	1,405	1,445
灰の溶解性(還元)	軟化点	°C		1,315	1,410	>1,500	1,120	1,230	1,230	>1,500	1,435	1,480	1,195	1,235	1,190	1,540	1,260	1,355
	融点	°C		1,370	>1,500	>1,500	1,260	1,300	1,305	>1,500	>1,500	1,480	1,345	1,255	1,285	1,580	1,300	1,405
	溶流点	°C		1,485	>1,500	>1,500	>1,500	1,470	>1,500	>1,500	>1,500	>1,500	1,265	1,375	>1,600	1,330	1,460	
組織分析	エクストラクト	%		9.3	7.7	5.8	2.7	8.3	8.7	4.5	4.9	5.4	3.6	1.8	4.6	2.4	3.4	0.4
	ヒトシナイト	%		46.0	91.7	37.1	47.8	89.6	69.4	53.0	67.8	86.6	89.8	94.8	92.8	47.2	67.4	90.6
	イナーシャイト	%		44.7	0.6	57.1	49.5	2.1	21.9	42.5	27.3	8.0	6.6	3.4	2.6	50.4	29.2	9.0
	平均反射率	%		0.826	0.537	0.592	0.670	0.472	0.693	0.682	0.688	0.538	0.596	0.502	0.431	0.673	0.700	0.662

118炭種をSSで表示。エクセルデータで提供。

2. コールデータベースの利用状況(1)

・利用者(ユーザー登録)別内訳

登録ログの残っている2010年以降の239ユーザーの分析を行った。

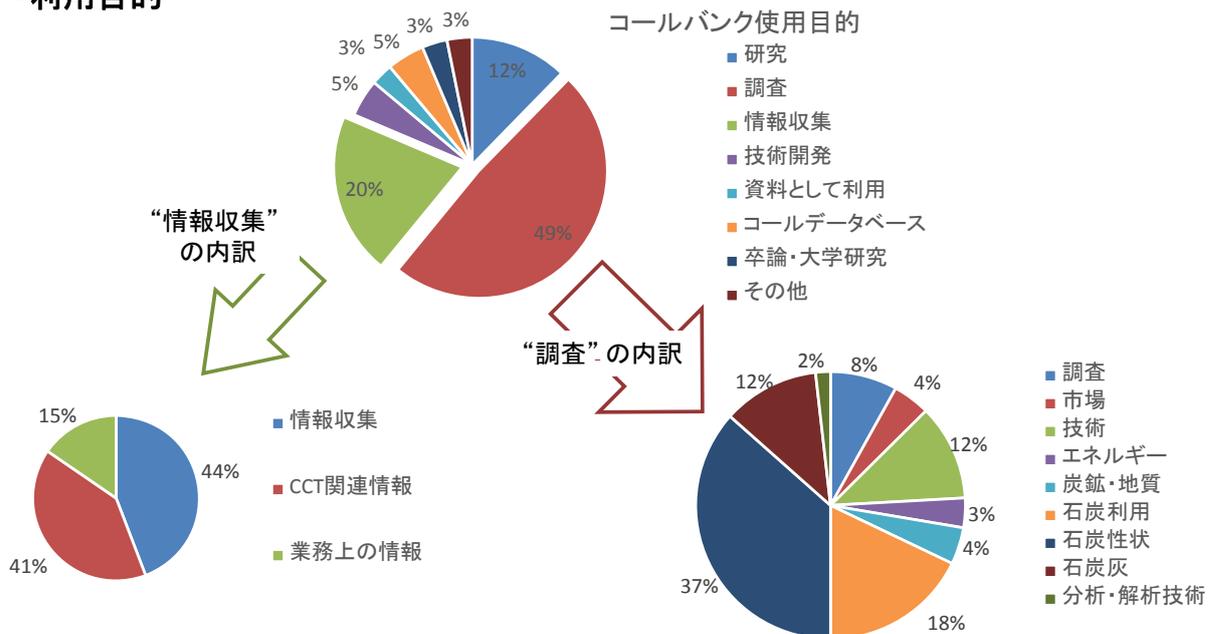


企業ユーザーが8割、大学、研究機関を合わせると96%と、殆どのユーザーが実務目的のためアクセスしていると考えられる。

9

2. コールデータベースの利用状況(2)

・利用目的



ユーザー登録時の利用目的(自由記載)から分類を行った。利用者別分類の8割が企業であったことから裏付けられるように、コールデータベースは利用者の実務上の情報提供として機能していることがわかる。

10

3. コールバンクのユーザー評価(1) ユーザー意見等

- 石炭を世界各国から輸入している日本だからこそ可能であったデータベースであり、サンプル供給システムと相まって世界的にも大変貴重であり、政府主導で維持をお願いしたい。海外有償サンプルは高価なので、データ付サンプルが貰えるのは大変貴重。
- コールバンクは、産炭国のサンプルではなく、石炭利用サイドの観点から構築された試料バンクであり、産地、炭種のバラエティに富んだユニークなもの。
- Brain-Cとその後のNEDOプロジェクトによりメンテされ蓄積された宝のような存在。
- 10年以上にわたり110種類以上集積され、同条件で粉碎処理されたSS試料は、実験による試験研究にたいへん価値あり。
- 炭種が豊富なため、分析値を使って炭種(産炭国) 相関などが容易に取れ、様々な考察や展開が可能。
- 日本にもこのような石炭サンプルバンクがあることを大いに宣伝すべき。
- 折角のコールバンクのデータなので、うまく使ってもらえるように工夫してほしい。
- コールバンク拡充で亜瀝から褐炭の種類を増やしてほしい。
- 外部からの問合せがあり、ニーズがあると思われるので、微量元素に加えて放射性物質の分析も行ってはどうか。

⇒ さらにHP上の閲覧再開を機に、JCOAL会員向けにアンケート実施

11

3. コールバンクのユーザー評価(2) 会員アンケート

・JCOAL会員アンケート

配布:125社、回答25社 (回収率20%)

- コールバンク利用は各社特定の部門に限られるため、会社代表窓口の場合には回収率が悪くなる傾向あり。他の類似アンケートでも同傾向。
- 本アンケートで初めて存在を知ったと回答してきた会社もあり、更なるPRが必要。一方で利用している会社は頻度も高く、コールバンクの評価も高い。

利用状況

利用している 11社/25社 = 44%
利用していると回答した中で役に立っている 9社/11社 = 82%

<要望>

- 拡大炭種: 亜瀝青炭、褐炭、原料炭
- 産炭国別: モンゴル、モザンビーク、インド、ベトナム、インドネシア、アフリカ
- 銘柄明記して欲しい
- もっとコールバンクのPRをして欲しい
- 大変貴重なデータなので、維持拡大を望む

12

石炭中微量成分の分析手法の規格化に 資するデータ蓄積

一般財団法人 石炭エネルギーセンター
国立大学法人 鹿児島大学
独立行政法人 産業技術総合研究所

1 / 23

石炭中微量元素の分析方法(AIST法)

マイクロ波照射酸処理法+ICP-AES/MS
—フッ酸を使わなくても多くの微量金属の定量分析を
可能とした(AIST法)—

ICP-AES(OES): 誘導結合プラズマ発光分光分析
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
(optical emission spectrometry)
ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析
Inductively coupled plasma mass spectrometry



2 / 23

ICP法による石炭中微量元素の分析

石炭中微量元素の分析方法の標準化

- ・マイクロ波照射酸処理法+ICP-AES/MS
 - フッ酸を使わないマイルドな前処理法(低環境負荷)
 - フッ酸を用いる従来法より優位な高感度分析が可能
- ・国際標準法としてISO提案
 - 分析ガイダンスISO23380:2008に採択(2008年10月発行、継続中)

● 従来の石炭処理法の問題点

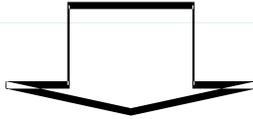
乾式酸化分解法

(燃焼により石炭を灰化、アルカリにより灰を熔融し、硝酸で溶解)

感度→低
効率→低

湿式酸化分解法

($\text{HClO}_4, \text{HCl}, \text{HF}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{BO}_3$ 等複数の酸を用い石炭を完全に分解)



従来の分解用試薬:
 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$
 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$

フッ酸が必須
腐食の問題、感度が低い
分析時の塩素の干渉

AIST マイクロ波支援分解法

$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ or HNO_3
フッ酸不要

マイクロ波加熱を援用したフッ酸
を用いない穏和な処理法の確立



ICP-AES/MS

ICP-AES(OES): 誘導結合プラズマ発光分光分析

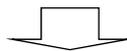
ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析

3 / 23

前処理の手法

● マイクロ波支援石炭分解

0.1 g 石炭 + 5ml HNO_3 + 1ml H_2O_2 + 0.1 ml HF
または 5ml HNO_3 + 1ml H_2O_2



100 テフロン 容器
(Multiwave 3000, Perkin Elmer)

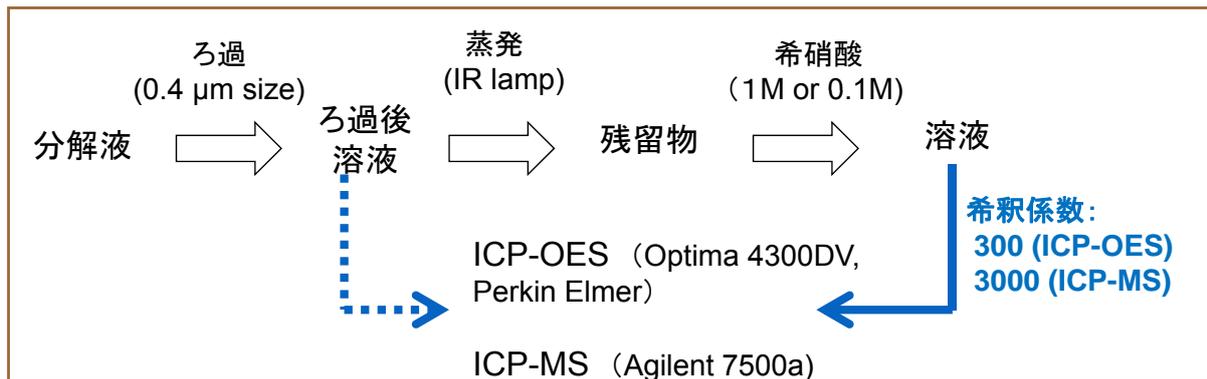
Max 220-240 °C、20-40 bar
1 時間



石英容器
(HF添加の場合は不可)

Max 245 °C (IR)、70-80 bar
1 時間

● 分析用溶液



標準試料による分析結果

標準試料SRM1632c中の微量金属の分析結果^a

Element	Ref. value ($\mu\text{g/g-coal}$)	HNO ₃ +H ₂ O ₂ +HF		HNO ₃ +H ₂ O ₂	
		Found ($\mu\text{g/g-coal}$)		Found ($\mu\text{g/g-coal}$)	
		ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
Li	8	na	7.69±0.03	na	8.6±0.2
Be	1	0.88±0.02	1.01±0.03	0.92±0.06	1.04±0.04
V	23.7±0.5	23.0±2.1	23.1±0.2	21.7±0.7	24.9±0.2
Cr	13.7±0.1	13.1±0.9	13.7±0.4	12.3±0.2	15.0±0.3
Mn	13.0±0.5	12.0±1.3	13.3±0.1	11.8±0.1	14.1±0.1
Co	3.5±0.2	4.1±0.3	3.30±0.03	3.7±0.2	3.56±0.03
Ni	9.3±0.5	10.4±1.0	10.6±0.2	10.0±0.5	11.7±0.3
Cu	6.0±0.2	4.7±0.9	5.9±0.2	4.6±0.4	6.3±0.2
Zn	12.1±1.3	12.3±4.0	15.2±0.5	14.7±3.7	15.7±0.3
Ga	3	4.03±0.08	3.69±0.04	3.8±0.1	4.11±0.06

Green: certified value

^a 分解温度~220 °C

標準試料による分析結果

つづき (SRM1632c)

Element	Ref. value ($\mu\text{g/g-coal}$)	HNO ₃ +H ₂ O ₂ +HF		HNO ₃ +H ₂ O ₂	
		Found ($\mu\text{g/g-coal}$)		Found ($\mu\text{g/g-coal}$)	
		ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
As	6.2±0.2	5.8±0.5	6.0±0.1	5.4±0.2	6.4±0.1
Se	1.33±0.03	<LOQ	1.6±0.4	<LOQ	1.4±0.6
Rb	7.5±0.3	na	6.90±0.05	na	7.31±0.02
Sr	63.8±1.3	59.6±1.2	na	50.3±0.5	na
Cd	0.072±0.007	0.22±0.01	0.09±0.01	0.25±0.01	0.13±0.02
Cs	0.594	na	0.65±0.02	na	0.68±0.01
Ba	41.1±1.6	37.8±1.4	na	34.3±2.0	na
Pb	3.79±0.08	2.9±0.2	4.0±0.1	2.77±0.01	4.3±0.1

フッ酸の添加が不要

マイクロ波照射酸処理法+ICP-AES/MS(AIST法)

フッ酸を使わなくても多くの微量元素の定量分析を可能とした

第1周期：	なし	赤字は本法で着目した微量元素
第2周期：	Be, B*, F	
第3周期：	C I	
第4周期：	Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br	
第5周期：	Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, I	
第6周期：	Cs, Ba, Hf, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi	

海外において国内標準とされる代表的な多成分同時分析法

Eschka法+水素化物発生原子吸光法(HGAAS)

→ As, Se, Sb(米、豪など、最大3種)

灰のHCl+HNO₃+HF 分解と原子吸光法(AAS)

→ Ba, Be, Cr, Co, Li, Mn Ni, Pb, Sr, V, Zn(米、豪など、最大11種)

灰のHCl+HNO₃+HF分解等とICP-AES/MS法

→ As, Be, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Th, U, V, Zn(米、豪など最大16種)

*ICP法を用いる海外での標準法は、多成分の同時分析が可能であるが、ホウ素については単元素の従来型の分析法を併用してデータ取得する必要あり。

7/23

ISOガイドンス規格化の活動

AIST法をめぐるISO/TC27における推移

ISO23380 : Guide to the trace elements in coal

(プロジェクトリーダー 豪州CSIRO K. Riley)

- SC5(分析方法)/WG8(微量元素)で審議。2005年東京会議で日本提案の分析方法(産総研法)をCD段階のガイド中Annex Bへ採択。
- 2007年ロッテルダム会議で、特定の方法のみをAnnex Bに記載することに反対の意見があり、FDIS段階では異例の削除決議。別件の紛糾事態のため、決議が1か月凍結されている間にPLの説得によりAnnex Bは産総研を引用する形でFDIS投票に。
- ISO23380:2008、2008年10月2日付で発行
発行時のタイトル: Selection of methods for the determination of trace elements in coal
- 2009年8月のISO/TC27バンクーバー会議において、ISO23380発行を確認。

8/23

微量元素の分析データ収集

- ISO23380:2008 Annex B非フッ酸法による分析
 - ICP法で測定可能な元素を対象
 - 最終年度末:118炭種取得DB化
 - H21～:Hg分析値のクロスチェック(ICP法、AAS法)
 - Bの分析(最終年度末:40炭種)

- JIS/ISO化に向けた国内外機関との連携
 - ISO/TC27メンバー主要国(豪、米、蘭、独等)
 - 国内大学・研究機関

9/23

SS炭の分析結果例

Concentrations($\mu\text{g/g}$) of 25 elements in SS coals (1/2)

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E
Na	114 \pm 0.2	1056 \pm 0.5	322 \pm 9.9	143 \pm 1.5	183 \pm 1.2
Mg	1455 \pm 21	844 \pm 14	342 \pm 13	481 \pm 12	793 \pm 19
Al	22171 \pm 41	13698 \pm 197	25002 \pm 1621	23295 \pm 1176	12510 \pm 158
K	555 \pm 8.0	831 \pm 1.8	1454 \pm 41	1907 \pm 20	351 \pm 9.9
Ca	8795 \pm 207	3599 \pm 53	1083 \pm 11	952 \pm 25	6463 \pm 5.0
Fe	2269 \pm 131	6085 \pm 624	2529 \pm 117	7859 \pm 173	3053 \pm 64

1) Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Li, Sr, and Ba were determined by ICP-AES;
 2) Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, and Ga were determined by ICP-MS;
 3) As, Se, Cd, and Hg were determined by FI-ICP-MS

10/23

SS炭の分析結果例

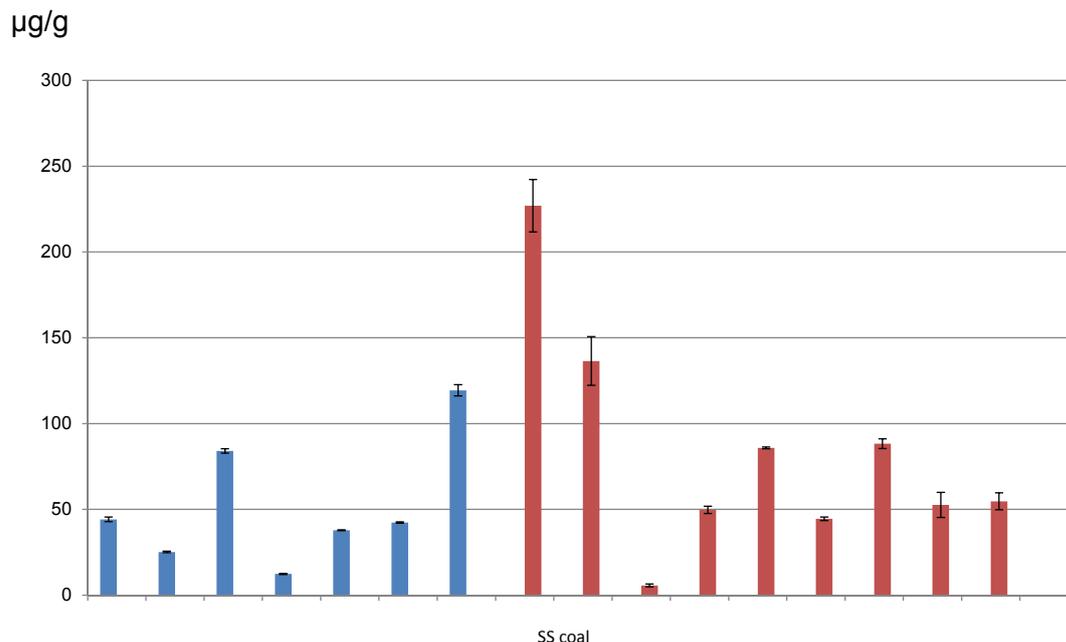
Concentrations($\mu\text{g/g}$) of 25 elements in SS coals (2/2)

	Sample	A	Sample	B	Sample	C	Sample	D	Sample	E
Li	38.0	\pm 0.1	4.8	\pm 0.1	48.3	\pm 1.5	29.9	\pm 0.7	6.5	\pm 0.0
Be	1.72	\pm 0.10	1.22	\pm 0.07	1.21	\pm 0.07	1.65	\pm 0.08	0.75	\pm 0.12
V	22.2	\pm 0.5	25.3	\pm 0.5	18.5	\pm 0.2	16.4	\pm 0.2	12.2	\pm 0.6
Cr	29.9	\pm 1.7	16.4	\pm 0.7	12.5	\pm 0.7	13.5	\pm 0.1	10.3	\pm 0.7
Mn	75.5	\pm 1.2	115	\pm 37	22.3	\pm 0.1	233	\pm 0.3	52.6	\pm 5.8
Co	6.84	\pm 0.15	3.39	\pm 0.09	5.83	\pm 0.08	5.56	\pm 0.07	1.81	\pm 0.06
Ni	19.0	\pm 0.2	10.6	\pm 0.4	20.4	\pm 0.1	16.3	\pm 0.03	5.55	\pm 0.26
Cu	12.0	\pm 0.1	15.7	\pm 1.7	14.3	\pm 1.1	14.8	\pm 1.2	7.68	\pm 2.88
Zn	8.60	\pm 0.13	12.3	\pm 0.5	26.0	\pm 2.2	26.5	\pm 1.9	8.84	\pm 0.23
Ga	9.52	\pm 0.26	5.17	\pm 0.002	6.15	\pm 0.001	6.74	\pm 0.26	3.78	\pm 0.20
As	1.09	\pm 0.06	1.69	\pm 0.01	1.54	\pm 0.04	0.61	\pm 0.01	3.90	\pm 0.04
Se	1.60	\pm 0.06	2.61	\pm 0.09	1.91	\pm 0.12	1.54	\pm 0.07	1.14	\pm 0.12
Rb	4.62	\pm 0.10	8.84	\pm 0.23	9.52	\pm 0.02	13.2	\pm 0.004	3.50	\pm 0.16
Sr	337	\pm 4.4	89.1	\pm 0.1	160	\pm 5.1	59.9	\pm 1.1	157	\pm 5.6
Cd	0.081	\pm 0.004	0.085	\pm 0.001	0.081	\pm 0.002	0.154	\pm 0.002	0.097	\pm 0.001
Cs	0.94	\pm 0.02	1.40	\pm 0.04	1.18	\pm 0.02	1.14	\pm 0.00	0.70	\pm 0.04
Ba	312	\pm 8.9	195	\pm 8.6	471	\pm 16	179	\pm 12.7	591	\pm 22
Pb	12.4	\pm 0.1	7.33	\pm 0.21	8.87	\pm 0.15	16.0	\pm 2.3	4.78	\pm 0.26
Hg	0.051	\pm 0.004	0.016	\pm 0.000	0.070	\pm 0.001	0.075	\pm 0.001	0.027	\pm 0.001

11 / 23

SS炭の分析結果例

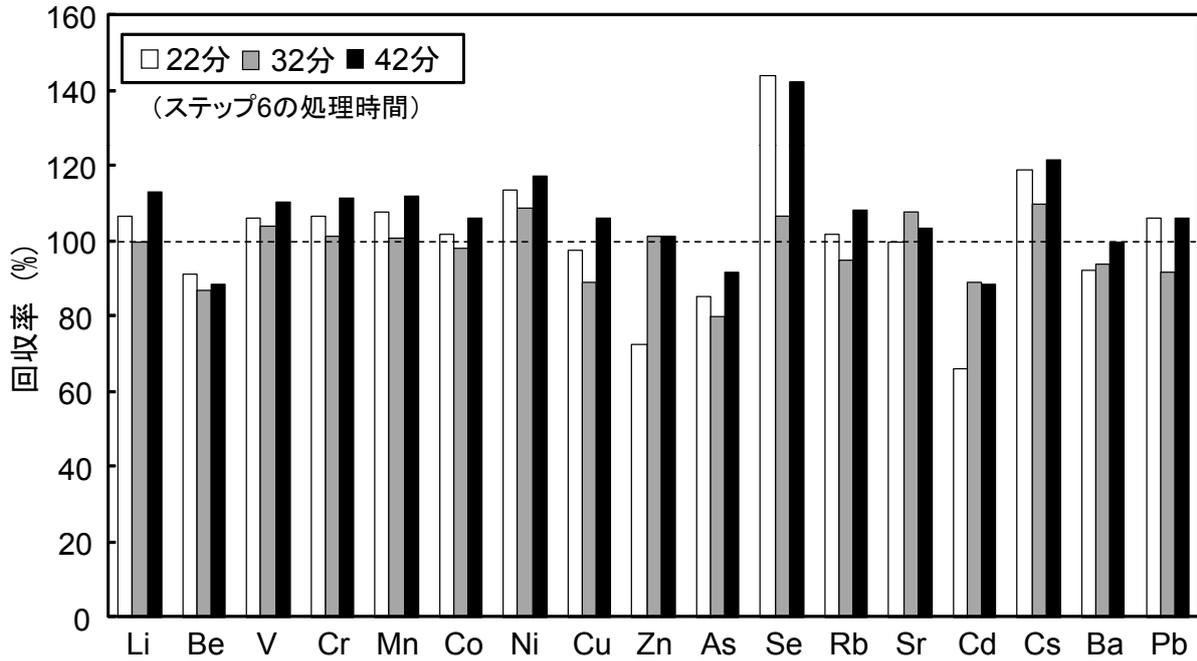
コールバンクのデータ拡充: ホウ素データの追加 (FI-ICP-MS)



AIST法の汎用化の検討

AIST法のお機種への適用

マイクロ波処理装置の分解時間の検討



分解時間や温度等の最適条件を確立した

AIST法のお機種への適用: 認証標準物質(NIST-1632c)の測定

測定元素	認証値 ($\mu\text{g/g}$)	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	RSD ^{b)} (%)	回収率 (%)
Li	(8.0) ^{a)}	8.0	2.5	100
Be	(1.0) ^{a)}	0.9	1.1	87
V	23.72 \pm 0.51	24.6	2.4	104
Cr	13.73 \pm 0.20	13.9	3.4	101
Mn	13.04 \pm 0.53	13.1	4.5	101
Co	3.48 \pm 0.20	3.4	2.1	98
Ni	9.32 \pm 0.51	10.1	3.5	109
Cu	6.01 \pm 0.25	5.3	2.9	89
Zn	12.1 \pm 1.3	9.8	5.9	81
As	6.18 \pm 0.27	4.9	7.3	80
Se	1.326 \pm 0.071	1.4	2.7	106
Rb	7.52 \pm 0.33	7.1	1.2	95
Sr	63.8 \pm 1.4	68.7	1.4	108
Cd	0.072 \pm 0.007	0.06	27.4	89
Cs	0.594 \pm 0.010	0.6	2.1	110
Ba	41.1 \pm 1.6	38.6	0.7	94
Pb	3.79 \pm 0.07	3.5	7.5	92

a) カッコ内は参考値、b) 相対標準偏差

水銀データのクロスチェック: JIS法 (HVAAS) によるSS炭中のHg濃度測定

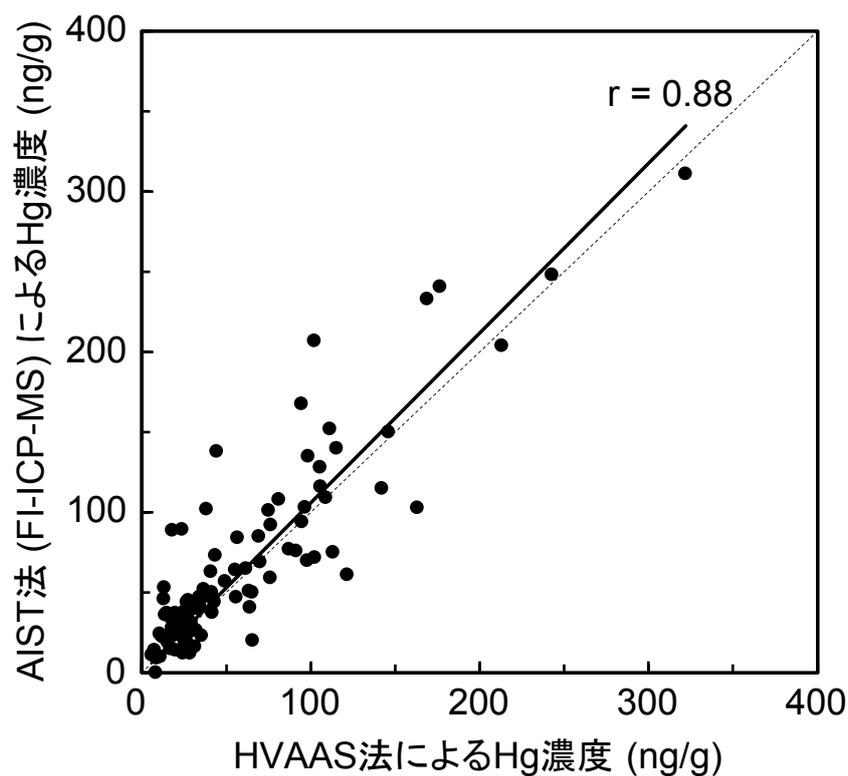
Coal	n ^{a)}	Hg 濃度		Coal	n ^{a)}	Hg 濃度	
		測定値 (ng/g)	RSD (%) ^{b)}			測定値 (ng/g)	RSD (%) ^{b)}
SS001	3	173	3.7	SS016	8	23.6	25
SS002	5	22.8	7.8	SS017	8	109	13
SS003	3	65.6	6.0	SS018	8	98.4	5.1
SS004	3	121	1.1	SS019	5	102	15
SS005	3	41.7	2.9	SS020	3	176	4.5
SS006	3	56.5	9.2	SS021	3	63.3	1.8
SS007	3	11.6	9.0	SS022	6	98.4	19
SS008	3	13.8	5.8	SS023	3	17.9	3.8
SS009	3	25.5	2.9	SS024	6	25.0	30
SS010	8	27.7	11	SS025	6	44.1	26
SS011	8	12.7	5.4	SS026	4	31.2	12
SS012	6	38.0	8.6	SS027	3	69.9	1.4
SS013	8	23.4	36	SS028	6	28.0	28
SS014	8	17.9	20	SS029	3	26.6	1.9
SS015	8	24.8	15	SS030	12	94.8	7.2

a) 測定回数、b) 相対標準偏差

118炭種中の一部を記載

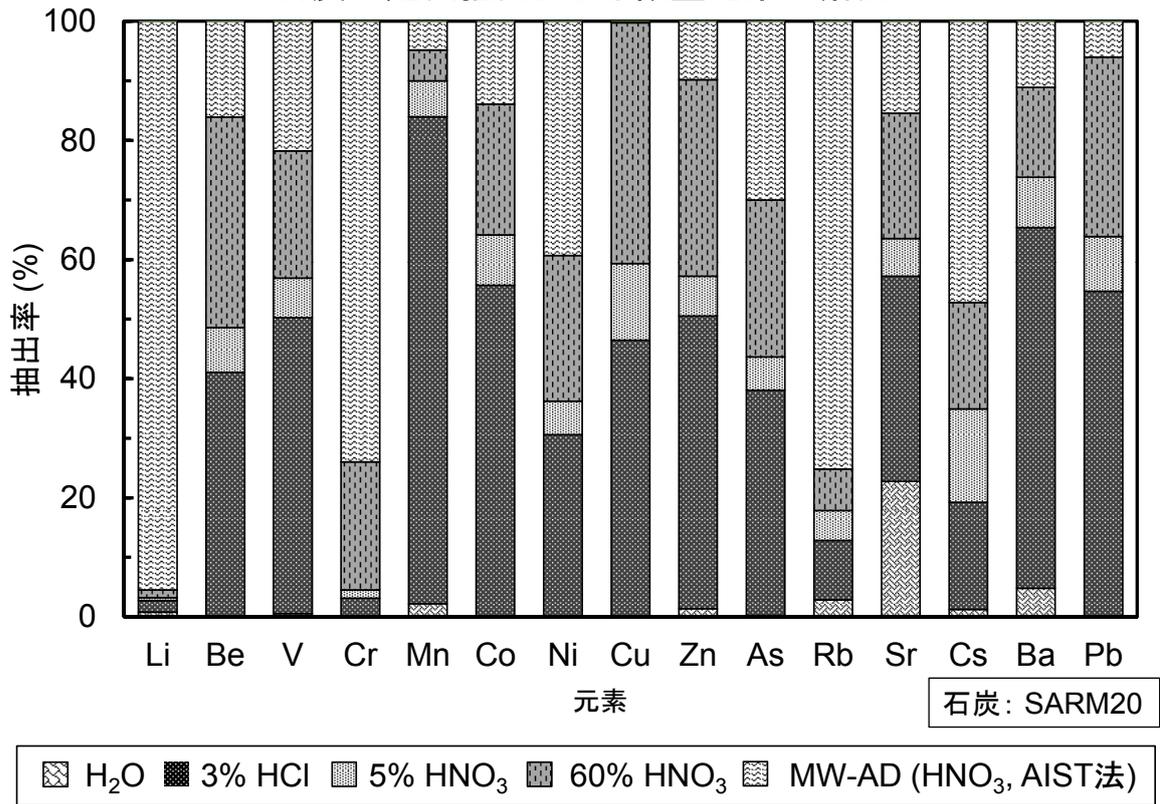
水銀データのクロスチェック

SS炭中のHg濃度についてのAIST法とHVAAS法との比較

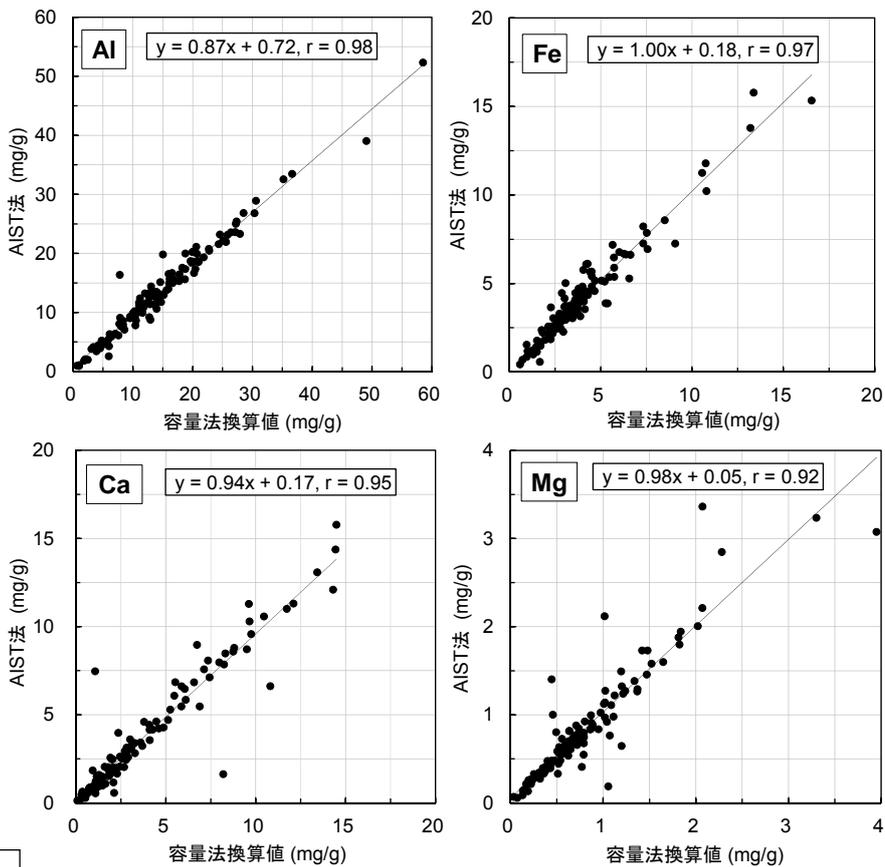


AIST法における溶解機構の解明

石炭の逐次抽出による微量元素の溶出



主要無機元素濃度についてのAIST法と容量法の比較



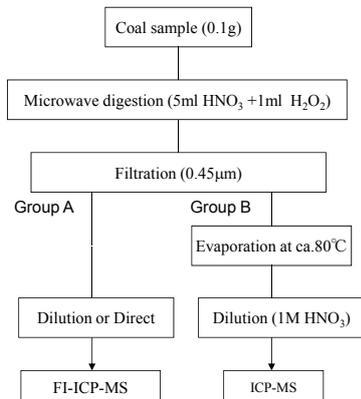
ラウンドロビンテスト

- JISC石炭・コークス規格委員会の指導のもと、ISO23380をベースに仕様を定めラウンドロビンテスト実施
 - 国内3機関、標準炭5種(SRM+SS)によるラウンドロビンテスト
 - 鹿児島大学 MW: Milestone, ICP: Agilent Technologies
 - 出光興産 MW: Anton-Paar, ICP: PerkinElmer
 - 産総研 MW: Anton-Paar, ICP: Agilent Technologies
 - 温度(220~240°C、25分)規定、SRMによる検定
 - ICP-MSにより、ホウ素を含む15元素(As, Se, Hg, Cd, B, Li, Be, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cs, Pb)を分析(H24FY)
- ISO/TC69(統計的方法の適用)専門家の検証
- ISO23380の翻訳と検証結果をもとにJIS規格案作成
- JISC提案予定

ラウンドロビンテスト

フッ酸フリーマイクロ波分解/ICP-MSによる石炭中微量元素の定量法

操作手順



○マイクロ波分解

5ml 60% HNO_3 +1ml 30% H_2O_2
 Ramp: RT→220°C, 40min
 Hold: 220~240°C, 25min
 Cooling: to Room Temperature

○測定元素 15元素

グループA FI-ICP-MS (フローインジェクションICPMS)
 5元素 (As, Se, Hg, Cd, B) Asは反応セル法(RC)も測定

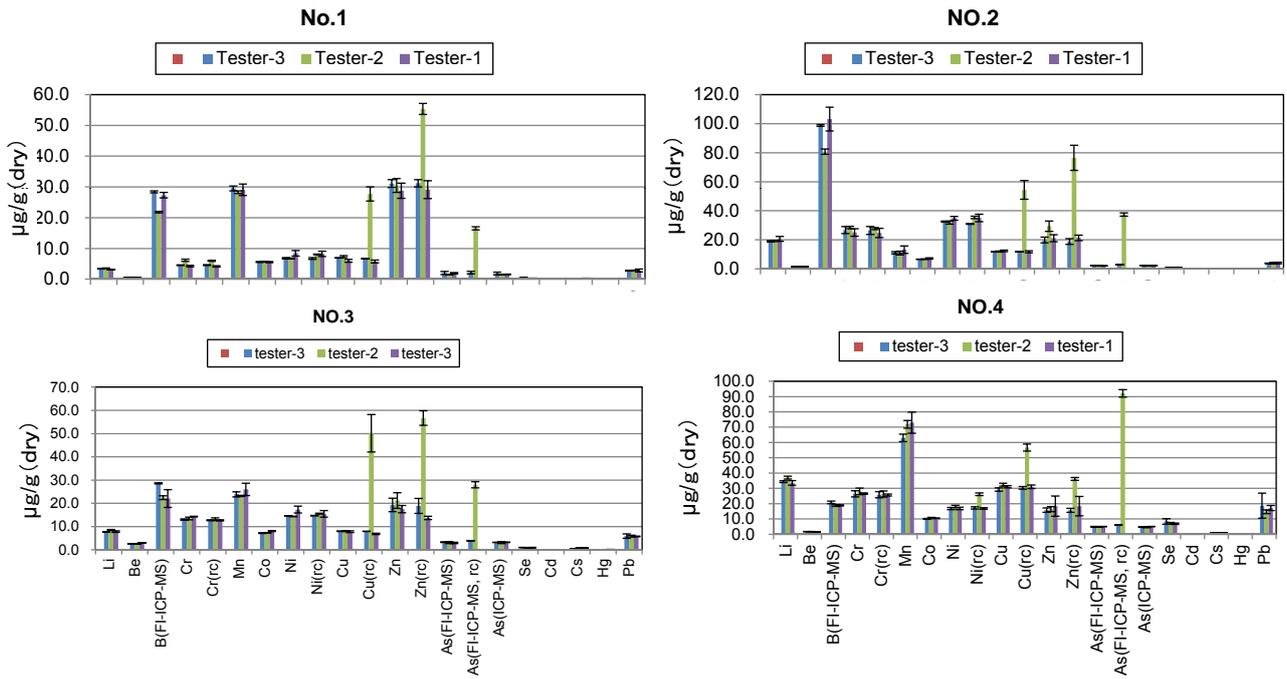
グループB 蒸発処理 + ICP-MS
 11元素 (Li, Be, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cs, Pb。AsはグループAと重複) Cr, Ni, Cu, Znは反応セル法も測定

ラウンドロビンテスト

○炭種 5炭種: 瀝青炭、亜瀝青炭、標準試料1炭種。灰分: 約4~25%、水分: 約1~11%。均一化処理 (< 100 mesh + 縮分 (n=8))
 ○テスター 3組織 企業1、大学1、公的機関1、○テスト時期 2013年1月~2月

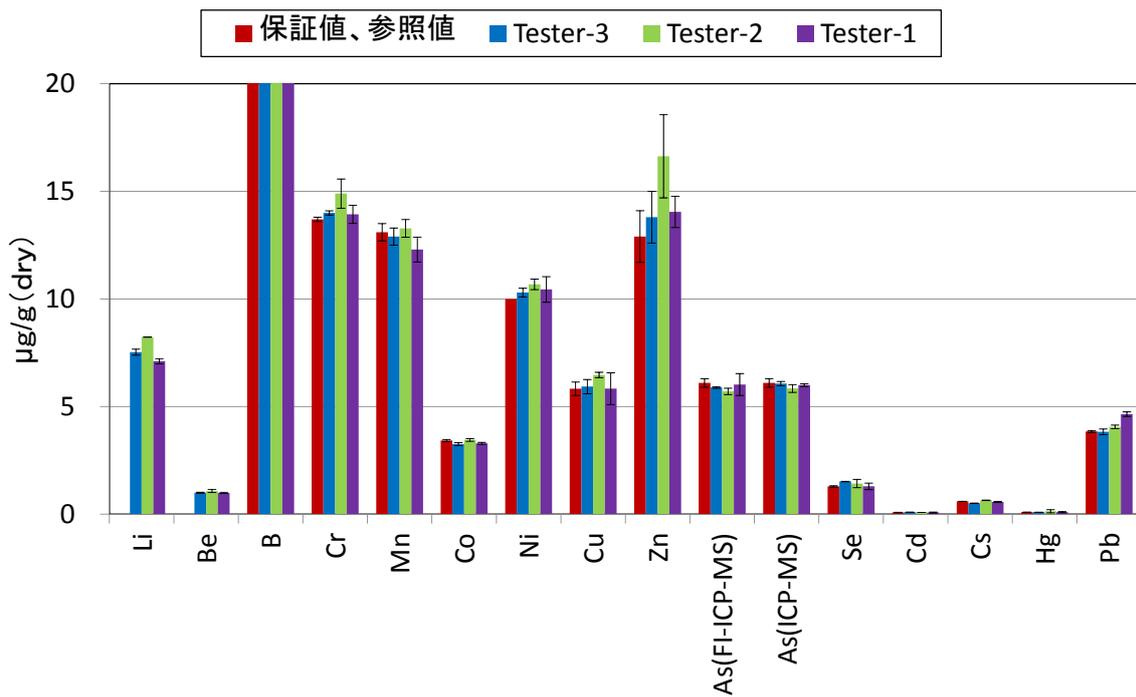
ラウンドロビンテスト

ラウンドロビンテスト (コールバンク 4炭種)



ラウンドロビンテスト

ラウンドロビンテスト (標準試料)



規格化に向けた活動

• JIS規格化

- ISO/TC27(特にロツテルダム会議)の議論を受けJIS規格を先行
 - 鹿児島大学を中核とした標準化研究連携
- JISC石炭・コークス規格委員会の指導・監修のもと
 - H21年度:ISO23380:2008をもとにJIS規格制定の方向確認
 - H22年度:第1回石炭・コークス規格委員会の決定により作業開始
 - H23年度:マイクロ波装置の異機種間照射条件等と実験手順の調整
 - H24年度:ラウンドロビンテストの実施
 - H25年度:データのとりのまとめと規格案*の作成

• ISO23380:2008の本規格化

- JIS規格化の動向を見定めながら規格案*を並行的に検討
 - 2007年時点のISO/TC27/SC5/WG8におけるRileyプロジェクトリーダー案をベース
- ISO/TC27 Solid Mineral Fuels
 - ISO/TC27会議 に出席し、ガイダンスを本規格化するための各国の情報収集と協議。
2013年8月プレトリア会議においては、ドイツから微量元素の分析方法の標準化の打診あり、SC5事務局を交えて協議を行った。

*報告書参考資料3および4を参照

ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト
ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発
石炭利用プロセスにおける微量成分の環境低減手法の開発
「微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積と
燃焼プロセスにおけるプラント内挙動の解明」
事後評価分科会

6.3「石炭燃焼排ガス中ホウ素、セレンの高精度
分析手法の開発とプラント内挙動の検討」
プロジェクトの詳細説明

出光興産(株)
(一財)電力中央研究所

1/21

1. 背景、目的、実施内容

公開

背景 ホウ素とセレンは、排ガス中で一部がガスとして存在する。ガス状のホウ素、セレンのほとんどは脱硫排水で捕捉されるが、両元素には排水基準が設定されているため、プラント内挙動の解明が望まれるが、排ガス中の両元素を十分な精度で測定できる方法が規定されていない。

目的 排ガス中のガス状ホウ素、セレンの高精度分析手法を開発し、規格化に向けた活動を行う。

開発した分析手法を用いてプラント内挙動を検討し、挙動に及ぼす影響因子を抽出する。

実施内容

- ガス状ホウ素、セレンの高精度分析手法の開発
- 開発した分析手法の規格化
- ホウ素、セレンのプラント内挙動の解明
- 国連環境計画の水銀・石炭パートナーシップへの対応

2/21

2. 目標達成度

公開

項目		目標	達成状況	評価	
ガス状B・Seの高精度分析方法の開発	B Se	開発完了	従来法の課題抽出、解決策の検討により簡便且つ高精度なガス状B・Seの測定方法を開発した。	○	
分析手法の規格化	B	ISO	—	—	—
		JIS	JIS化	JIS化完了(2012年8月、JIS K0081)	○
	Se	ISO	WD作成	DIS案段階、今年度末～来年度にISO化完了見込。	◎
		JIS	JISC付議	今年度末～来年度にJIS化完了見込。(JISK0083を改訂)	○
石炭燃焼プラント内ホウ素及びセレンの挙動調査		挙動解明	プラント内のB, Seの挙動に影響を与える因子をそれぞれ解明した。	○	

◎ 大幅達成、○ 達成、△達成見込み、×未達

3/21

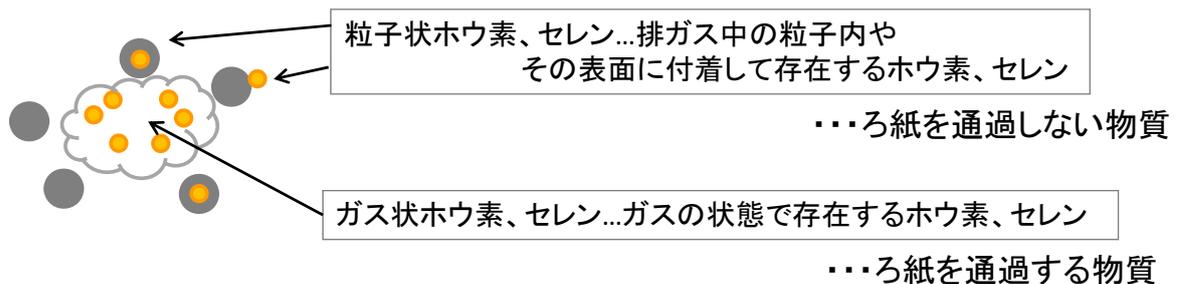
3. ガス状B・Seの高精度分析方法の開発

公開

◆分析手法の現状

排ガス中のホウ素、セレン分析手法の現状

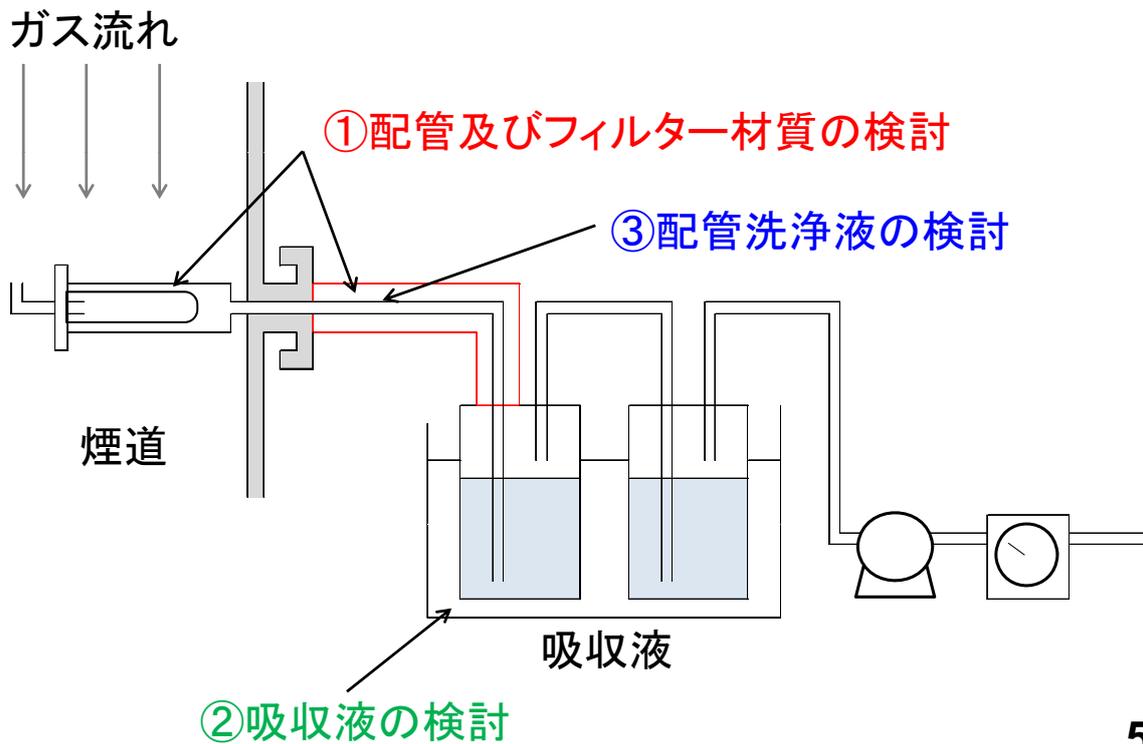
	粒子状	ガス状
ホウ素	○(JIS Z8808)	公定法なし。
セレン	○(JIS Z8808)	公定法(JIS K0083)は、燃焼排ガスに対して十分な精度が得られない。



ガス状ホウ素、セレンの分析手法の開発が必要。

4/21

◆分析手法開発に向けた検討項目



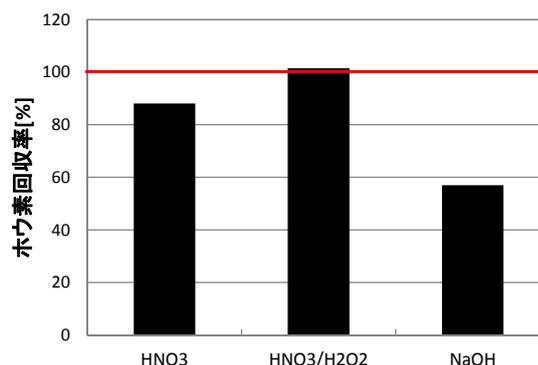
◆ホウ素分析手法開発に関する検討

(1) 配管及びフィルター材質の検討

	検討した材質	結果
フィルター	アルミナバインダーを含むシリカ	× (付着する)
	シリカ	○ (付着しない)
配管 (130℃に加熱)	ステンレス	× (付着する)
	テフロン	○ (付着しない)

(2) 吸収液の検討

HNO₃/H₂O₂でガス状ホウ素を全量回収できる。

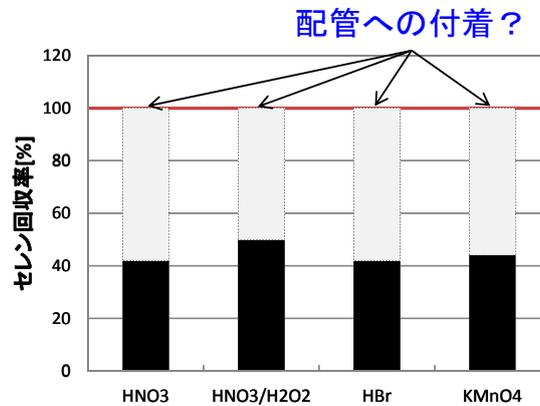


◆セレン分析手法開発に関する検討

(1) 配管及びフィルター材質の検討

- ・フィルターにはほとんど付着しない。
- ・テフロンが最も付着しにくい。

(2) 吸収液の検討

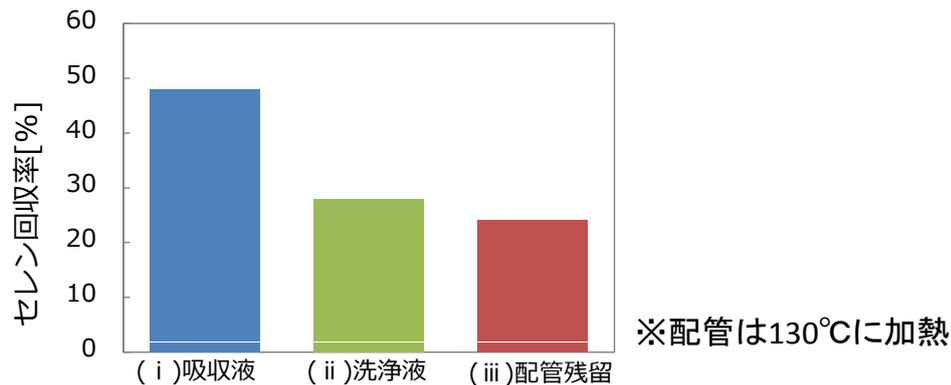


- ・吸収性能にほとんど差はなく、回収率は40～50%。
- ・吸収瓶2段目からセレンは検出されなかった。

⇒ 回収率不足は配管付着が原因？

7/21

(3) 既存公定法の課題抽出



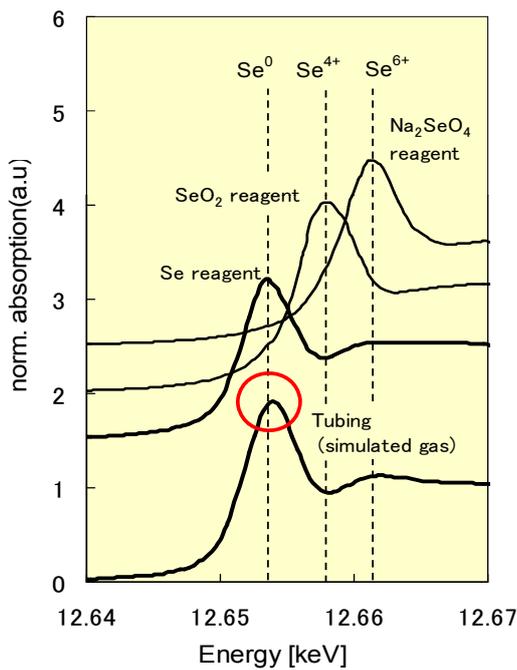
- (i) 吸収液...吸収液(HNO₃/H₂O₂)でガス状セレンを回収。
- (ii) 洗浄液...公定法の洗浄液(HNO₃/H₂O₂)でサンプリング配管を洗浄。
- (iii) 配管残留...洗浄後配管を湿式酸分解で処理し、配管残留セレンを測定。

公定法の洗浄液では、セレンが配管に残留する。
また、残留する割合は排ガス性状によって大きく異なる。

3. ガス状B・Seの高精度分析方法の開発

公開

(4) 課題解決策の検討(付着セレンの形態観察)



X線吸収微細構造分析(XAFS)で配管に付着したセレンの形態を観察。

⇒ 0価セレンとして配管に付着。
〔採取管内でセレンが0価セレンに還元され、配管に付着〕

0価セレンは水に不溶であり、既存の洗浄液では配管に付着したセレンを回収することができない。

事業原簿 35

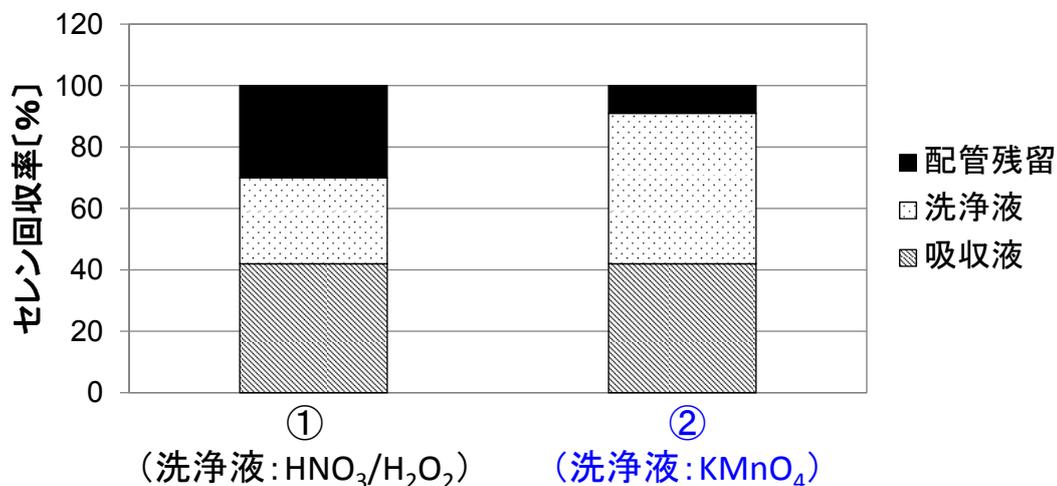
9/21

3. ガス状B・Seの高精度分析方法の開発

公開

(5) 課題解決策の検討(配管の洗浄法検討)

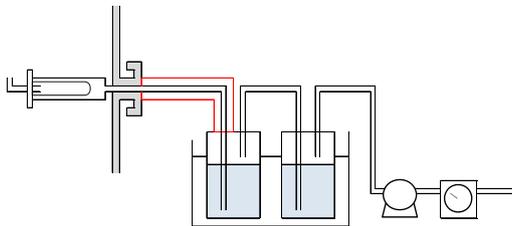
強酸化剤(KMnO₄)を使用した配管の洗浄を検討した。



KMnO₄による洗浄で、配管残留セレンが大幅に減少

10/21

◆ 排ガス中ガス状ホウ素、セレン測定の前条件

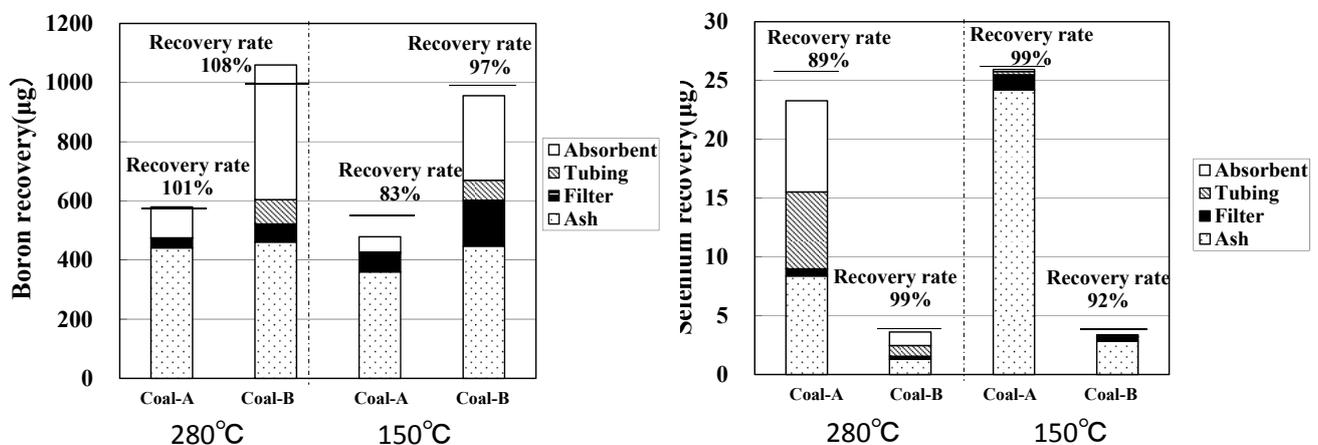


	ホウ素	セレン
ガス吸引量	120L (1.2L/minで100min)	
ダスト除去温度	採取地点の排ガス温度	
配管材質	テフロン	
フィルター材質	アルミナバインダーを含まないシリカフィルター	
配管加熱温度	130℃	
配管洗浄液	H ₂ O ₂ /HNO ₃ (33%+5%)	KMnO ₄ /H ₂ SO ₄ (10g/L+10%)
吸収液	H ₂ O ₂ /HNO ₃ (33%+5%)	
吸収液の冷却	氷水	
測定対象	吸収液	吸収液、洗浄液
測定機器	HG-AASなど	ICP-MSなど

11/21

◆ 石炭燃焼排ガスへの適用性評価

燃焼試験炉(石炭供給量:5kg/h)を用いて、燃焼排ガスへの適用性を評価。



本手法を用いることで、石炭燃焼排ガス中のホウ素、セレンを高精度に測定できる。

4. 分析手法の規格化に向けた提案

公開

		目標	達成状況
ホウ素	ISO	—	—
	JIS	JIS化完了	完了(平成24年8月20日 JIS公告(JIS K0081))
セレン	ISO	WD提出	<ul style="list-style-type: none"> ・Draft International Standard (DIS)案が可決された。 ・コメントに対する修正を行いFDIS案を作成し、今年度のISO国際会議で議論する。 ・今年度末～来年度初めにISO化完了予定。
	JIS	JISC付議	<ul style="list-style-type: none"> ・原案の作成は終了。 ・JIS K0083の改定に伴い、新様式への変更を実施。 ・今年度末～来年度初めにJIS化完了予定。

全ての項目について、規格化完了の見込みが立った。

13/21

4. 分析手法の規格化に向けた提案

公開

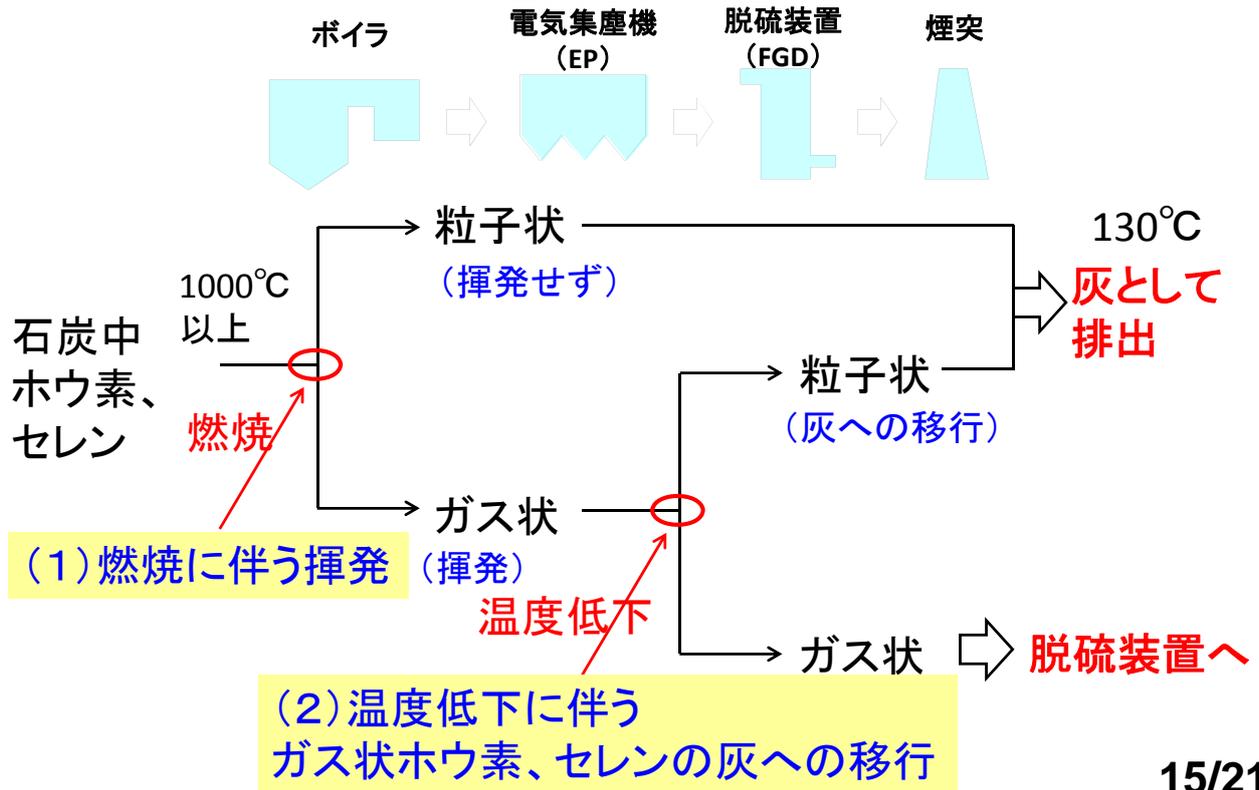
専門委員会(TC)	委員会数	187
分科会(SC)	委員会数	552
作業グループ(WG)	グループ数	2100

【規格化の流れ】

予備段階	WGで標準化する項目を検討。 Preliminary Work Item (PWI).
提案段階	WGで標準化の内容を検討。 New Work Item Proposal (NP)投票。 投票したTC/SCのP(積極的参加)メンバーの過半数の賛成、5か国以上のPメンバーが審議に積極参加することで、次のステップへ。
作成段階	WGでWorking Draft (WD)を作成、検討。 NP提案承認後6か月以内にTC/SCにWDを提出
委員会段階	Committee Draft (CD)として登録。 TC/SCメンバーに回付。 TC/SC幹事が検討・修正。 PメンバーによるCD投票(3～6か月)。
照会段階	Draft International Standard (DIS)。 すべてのメンバー国にDIS回付。 投票(5か月)
承認段階	Final DIS (FDIS)。 すべてのメンバー国に回付。 投票(2か月)
発行段階	校正、印刷

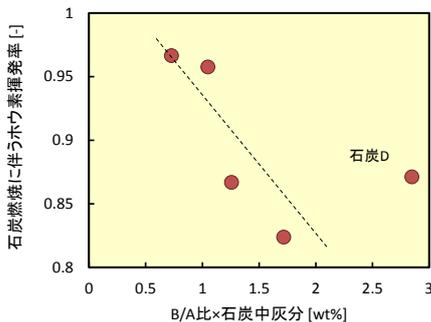
14/21

◆プラント内のホウ素、セレン挙動



◆ホウ素挙動に関する検討

(1) 燃焼に伴う揮発

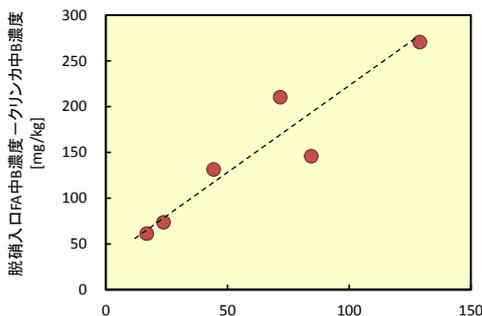


$$\text{※} B/A (\text{Base/Acid}) = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}$$

注) B/A比が大きいかほど溶融性が高い

灰の溶融性が高いほど、揮発する割合が低下する。

(2) 温度低下に伴うガス状ホウ素の灰への移行



灰中アルカリ分濃度が高いほど、灰へ移行するホウ素量が増える。

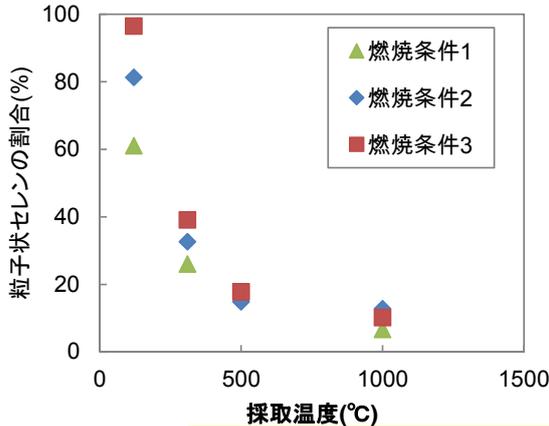
◆セレン挙動に関する検討

(1) 燃焼に伴う揮発

燃焼に伴い、ほぼ全量揮発する。

(2) 温度低下に伴うガス状セレンの灰への移行

同一炭種で燃焼条件(灰中未燃分)を変化させたときの挙動を検討。



	灰中未燃分	灰中未燃分(%)	
		310°C	145°C
燃焼条件1	低	7.8	7.6
燃焼条件2	中	13.4	13.7
燃焼条件3	高	14.9	14.8

灰中未燃分が高いほど、温度低下に伴い灰へ移行するセレンの量が増える。

◆挙動検討結果のまとめ

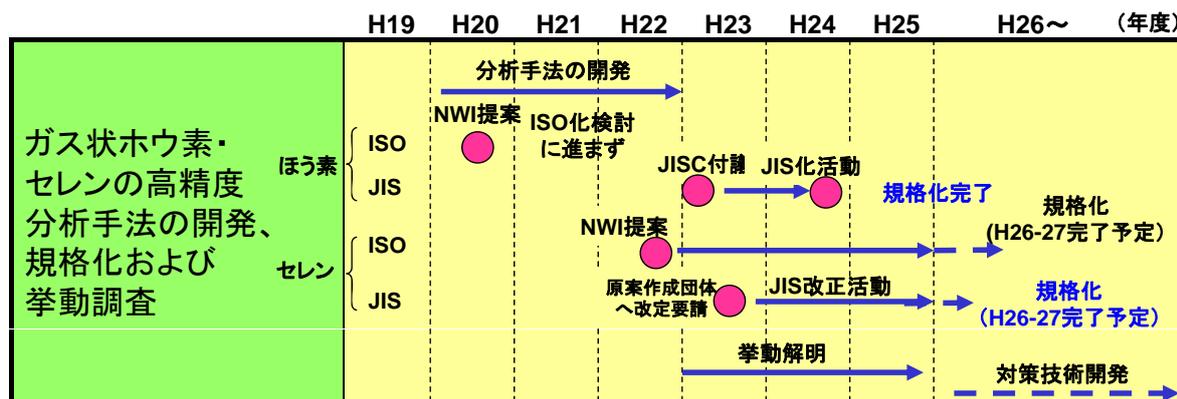
元素	達成状況	
	①燃焼に伴う揮発挙動	②温度低下による灰との相互作用
ホウ素	灰の溶融性に依存し、燃焼に伴う揮発率が変化する。	温度低下に伴いガス状ホウ素が灰に吸着する。 温度: 500度以上 影響因子: 特定の灰中アルカリ分
セレン	燃焼に伴い、ほぼ全量が揮発する。	温度低下に伴いガス状セレンが灰に吸着する。 温度: 300度以下 影響因子: 灰中未燃分

石炭燃焼プラント内のホウ素、セレン挙動を検討し、影響因子や存在形態が変化する温度域を明らかにした。

- ◆ MEC※(Mercury Emission from Coal)における、各国の水銀に関する最新の規制・研究動向調査と成果発表
- ◆ EUEC(Energy, Utility & Environment Conference)等の国際会議にて、石炭火力の微量成分排出規制が先行している米国の規制・研究動向調査と成果発表

※石炭パートナーシップにおける石炭燃焼プロセスの水銀排出に関する専門家会議

7. 実用化の見通し



- ホウ素、セレンの分析手法
規格化により国内外に普及
- プラント内の挙動解明
解明した挙動は、対策技術開発に資するデータとして活用される。

燃焼排ガス中の公定法が存在しないホウ素とセレンの測定法の開発、規格化を実施した。さらに、その測定法を使用して、石炭燃焼試験炉等にて挙動に及ぼす影響を検討し、以下の成果を得た。

- ✓ 挙動把握や排出抑制策の検討に対して、十分な精度で測定できる、燃焼排ガス中のホウ素とセレンの測定法を開発した。
- ✓ 開発測定法の規格化に必要なデータを拡充するとともに、規格（B:JIS、Se:JISおよびISO）に提案し、規格化の見通しを得た。
- ✓ 石炭燃焼試験炉等を用いて排ガス中のホウ素、セレンを測定し、プラント内の挙動に及ぼす影響因子を明らかにした。