

(エネルギーイノベーションプログラム)  
「戦略的石炭ガス化・燃焼技術開発 (STEP CCT)」  
<Strategic TEchnical Platform for Clean Coal Technology>

(中間評価)

(2007年度～2011年度 5年間)

**6. プロジェクト詳細説明資料 (公開) ①**

(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に資するデータ蓄積

**2009年8月6日(木)**

出光興産(株)  
(財)電力中央研究所  
(財)石炭エネルギーセンター(JCAOL)

1

1. 事業の位置付け、必要性  
事業の背景、目的、実施項目

背景

微量成分の挙動解析、除去技術開発には、高精度の分析・測定技術が必要であるが、固体の石炭、ガス状物質の一部は公定法が存在しなかったり、精度の上で課題を残す。

目的

固体の石炭、ガス状ホウ素・セレンの分析・測定方法の標準化に資する手法の開発を実施する。

項目

1. コールバンクの拡充
2. 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
3. ガス状微量成分の高精度分析手法の開発

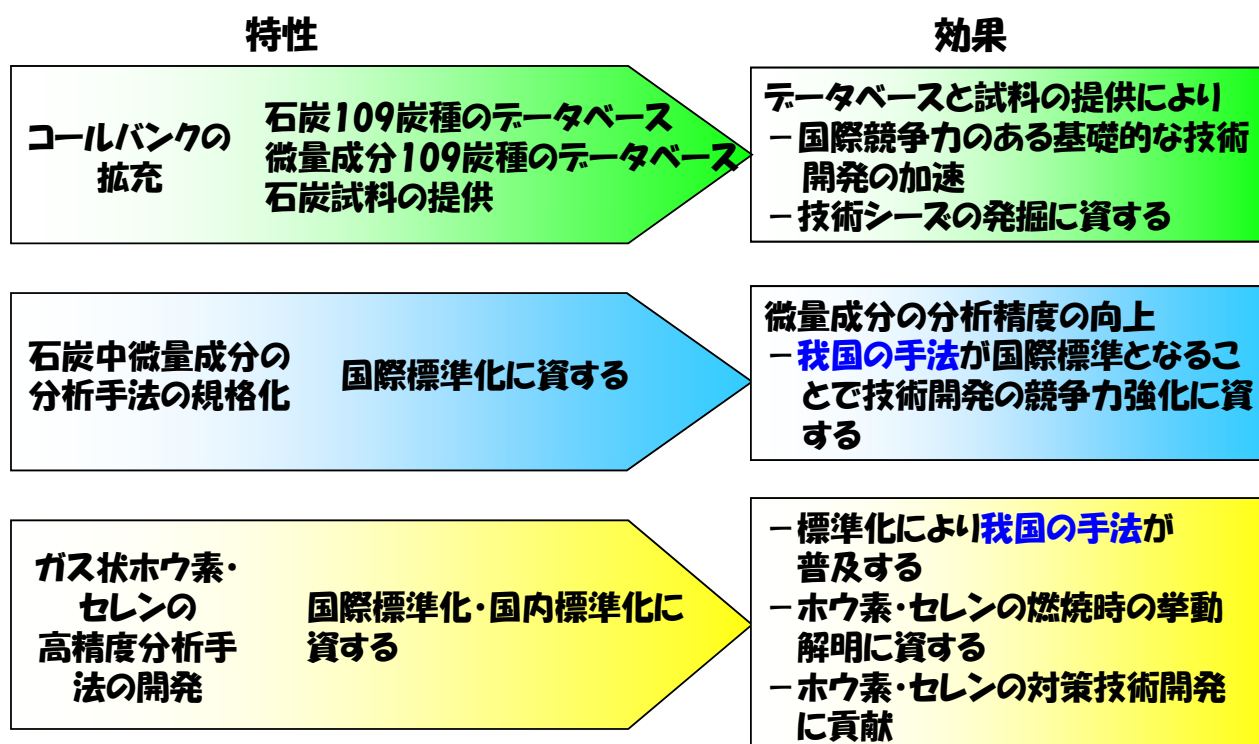
2

### 3. 研究開発成果 「これまでの達成度」

項目	最終目標	中間目標	成果	中間目標に関する達成状況	全体としての目標達成
コールバンクの拡充	石炭データ： 109炭種 微量データ： 109炭種	石炭データ： 100炭種 微量データ： 40炭種	石炭データ： 100炭種 微量データ： 40炭種	○	順次分析実施
石炭中微量成分の分析手法の規格化	ISO規格提案	ISOガイダンス提案	ISOガイダンス提案終了 ガイダンスとして受理	○	ISO本規格提案準備中
ガス状ホウ素・セレンの規格化	ISO規格提案 JIS規格提案	ホウ素分析手法のISO新規提案	ホウ素分析手法の新規提案終了	○	ISO規格提案準備中

記号 ○ は、中間目標が達成済みであることを示す 3

### 3. 研究開発成果 「成果の意義」



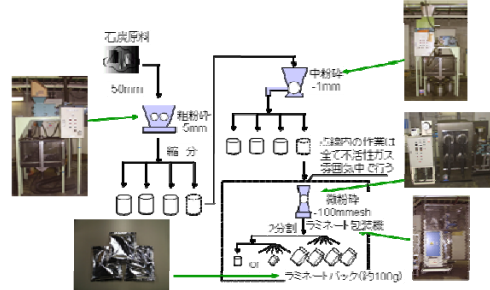
### 3. 研究開発成果

#### (a) コールバンクの拡充 我が国のデータベース

我が国のデータベース「コールバンク」  
石炭試料の提供 + 分析値の提供  
日本国内で使用される100炭種

「コールバンク」の現状  
・我が国の基礎研究開発に有効活用  
・一般分析データのみ  
(微量成分研究への対応が必要)

#### 試料炭の提供



#### 分析値の提供

##### 石炭利用基盤技術データベース

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。

(財)石炭エネルギーセンター 技術開発部長 秋本明光

石炭利用基盤技術データベース

利用する

### 3. 研究開発成果

#### (a) コールバンクの拡充 コールバンクの現況(分析値の提供)

既存のコールバンク(試料炭100炭種 + 一般分析値)へ  
① 新規の9炭種 ② 微量成分の分析値 を加え拡充を図る

#### 試料の石炭の保管 分析の実施

#### 既存のコールバンク

石炭	100炭種
一般分析	100炭種分

#### 分析値のWeb上での提供

一般分析値の提供システム

#### コールバンク(終了時)

石炭	109炭種
一般分析	109炭種分
微量成分分析	109炭種分追加

※: 9炭種の追加は、近年使用が増加している亜れき膏炭などを追加

一般分析値の提供システム

微量成分分析値の提供システム追加

### 3. 研究開発成果

#### (a) コールバンクの拡充 コールバンクの現況(試料炭の提供)

##### ・ 試料

- 平成19年度現在、

米国炭	10炭種	中国炭	18炭種
豪州炭	29炭種	インドネシア炭	19炭種
ロシア炭	7炭種	南アフリカ炭	6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	日本炭	5炭種

の合計100種を保管。

- 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

7

### 3. 研究開発成果

#### (a) コールバンクの拡充 コールバンクの現況(分析値の提供)

##### 分析値の提供

##### (1) コールバンクデータベースへの登録ユーザー数

407ユーザー

##### (2) 試料提供件数

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

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である。現在拡充を行っている微量成分の分析データが蓄積され、技術的にも問題ないと判断される時期に内容や方法を関係機関と協議して公開する予定である。

8

### 3. 研究開発成果

#### (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 石炭中の微量成分分析

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

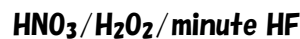
##### マイクロ波支援分解法

従来の分解用試薬:



強酸(フッ酸:HF)が必須  
腐食の問題、感度が低い  
分析時の塩素の干渉

Laitinen, Lachas, Rodushkin らが提案した新たな分解用試薬:



マイクロ波加熱を採用したフッ酸  
を用いない穏和な処理法の確立

##### 産総研の分析手法

- ・マイクロ波加熱を応用したマイルドな処理法(低環境負荷)
- ・各国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

- ・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



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

##### 分析法の国際標準化

- ・ISO提案

9

### 3. 研究開発成果

#### (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 石炭中微量成分の分析方法(産総研法)

- ・ **マイクロ波照射酸処理法+ICP-AES/MS**  
- **フッ酸(HF)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**

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



10

### 3. 研究開発成果

#### (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 産総研(AIST)法と従来法の比較

#### マイクロ波照射酸処理法+ICP-AES/MS(産総研法)

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

- 第1周期： なし  
第2周期： **Be, B, F** 赤字は本法で着目した微量元素(17個)  
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+水素化物生成冷蒸気原子吸光法(HGAAS)

→ As, Se, Sb(米、豪など、最大3種)

灰のHCl+HNO<sub>3</sub>+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+HNO<sub>3</sub>+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法を用いる場合、多成分の同時分析が可能であるが、ホウ素等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。

### 3. 研究開発成果

#### (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 石炭中の微量成分分析

##### 石炭中の微量成分分析の手順

- ① 石炭を粉砕し、適量を採取
- ② 試薬(酸、アルカリ)を加え分解・完全溶液化
- ③ 分析装置に溶液を注入、測定

従来法には課題が多い

##### 従来の石炭溶液化手順の課題

- ・ 比較的安全な試薬を使用する方法は感度が低い
  - ・ マイクロ波加熱により分解効率を高める方法でも腐食性の高い試薬※が必要
  - ・ 標準化がされていない
- ※:フッ酸(HF)、過塩素酸(HClO<sub>4</sub>)など

##### 産総研(AIST)法の利点

- ・ 産総研法 マイクロ波利用石炭前処理法+誘導結合プラズマ(ICP)法
- ・ 安全性 マイクロ波加熱を応用し、腐食性の高い試薬を使用せずに石炭を分解可能
- ・ 高感度 従来の方法より、高感度の分析が可能

##### 本事業での位置づけ

産総研法による石炭の  
微量成分分析の実施

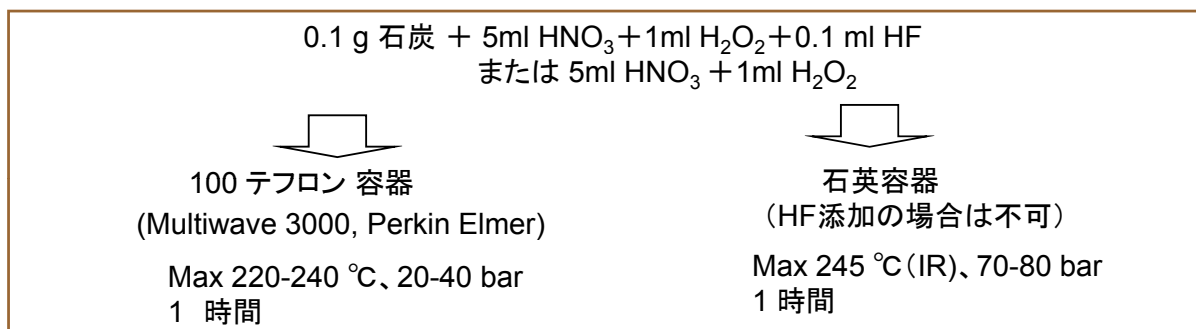
- ① コールバンクの微量成分分析値としての利用
- ② 微量成分分析のデータを蓄積し、ISO標準化に資する



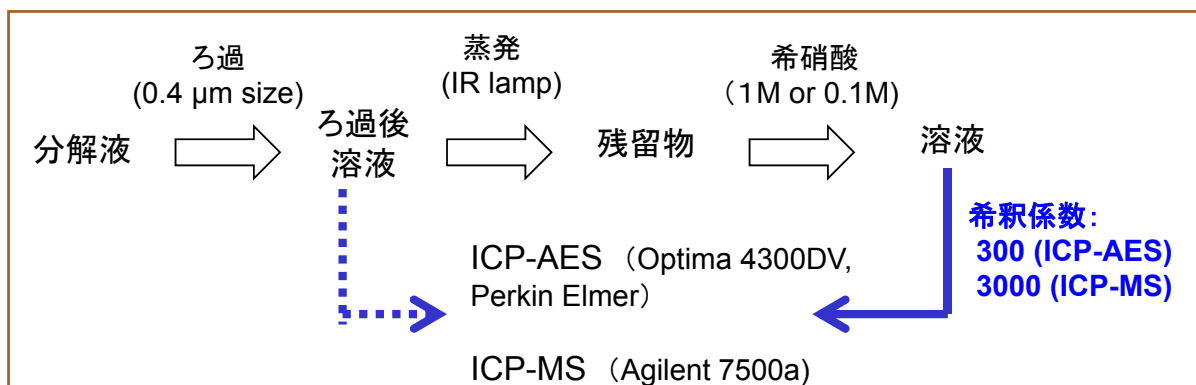
### 3. 研究開発成果

#### (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 前処理の手法

##### ● マイクロ支援石炭分解



##### ● 分析用溶液



13

### 3. 研究開発成果

#### (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 標準試料SRM1632c中の微量金属の分析結果

元素	参照値 (μg/g-coal)	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +HF		HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
		分析値 (μg/g-coal)		分析値 (μg/g-coal)	
		ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	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	<b>13.0 ±0.5</b>	12.0 ±1.3	13.3 ±0.1	11.8 ±0.1	14.1 ±0.1
Co	<b>3.5 ±0.2</b>	<b>4.1 ±0.3</b>	<b>3.30 ±0.03</b>	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	<b>4.7 ±0.9</b>	<b>5.9 ±0.2</b>	<b>4.6 ±0.4</b>	<b>6.3 ±0.2</b>
Zn	<b>12.1 ±1.3</b>	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

緑字: 認証値 (certified value)

分解温度: 220°C

na: 分析値なし

—: 検出限界以下

### 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  
標準試料SRM1632c中の微量元素の分析結果

つづき (SRM1632c)

元素	参照値 ( $\mu\text{g/g-coal}$ )	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +HF		HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
		分析値 ( $\mu\text{g/g-coal}$ )		分析値 ( $\mu\text{g/g-coal}$ )	
		ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS
As	6.2 $\pm$ 0.2	5.8 $\pm$ 0.5	6.0 $\pm$ 0.1	5.4 $\pm$ 0.2	6.4 $\pm$ 0.1
Se	<b>1.33 <math>\pm</math> 0.03</b>	—	<b>1.6 <math>\pm</math> 0.4</b>	—	<b>1.4 <math>\pm</math> 0.6</b>
Rb	<b>7.5 <math>\pm</math> 0.3</b>	na	6.90 $\pm$ 0.05	na	7.31 $\pm$ 0.02
Sr	<b>63.8 <math>\pm</math> 1.3</b>	59.6 $\pm$ 1.2	na	50.3 $\pm$ 0.5	na
Cd	0.072 $\pm$ 0.007	<b>0.22 <math>\pm</math> 0.01</b>	<b>0.09 <math>\pm</math> 0.01</b>	<b>0.25 <math>\pm</math> 0.01</b>	<b>0.13 <math>\pm</math> 0.02</b>
Cs	0.594	na	0.65 $\pm$ 0.02	na	0.68 $\pm$ 0.01
Ba	<b>41.1 <math>\pm</math> 1.6</b>	37.8 $\pm$ 1.4	na	34.3 $\pm$ 2.0	na
Pb	3.79 $\pm$ 0.08	<b>2.9 <math>\pm</math> 0.2</b>	<b>4.0 <math>\pm</math> 0.1</b>	<b>2.77 <math>\pm</math> 0.01</b>	<b>4.3 <math>\pm</math> 0.1</b>

緑字: 認証値 (certified value)

分解温度: 220°C    na: 分析値なし    —: 検出限界以下

**フッ酸 (HF) の添加が不要**

### 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  
微量元素の分析データの収集

- ・ 産総研法による分析
  - ICP法で測定可能な元素を対象
  - H19までに10炭種データベース化
  - H20: 30炭種取得済み(計40炭種)
  - H21~: Hg分析値のクロスチェック
- ・ JIS/ISO化に向けた国内外機関との連携
  - 豪州 (AS)、米国 (ASTM)、オランダ (NEN)等
  - 国内大学・研究機関



### 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  
ISO/TC27における推移

#### FDIS 23380 Guide to the trace elements in coal

- ・ SC5/WG8で審議。2005年東京会議で日本提案の分析方法をガイドへ取り込むことになり、FDIS投票時にAnnex Bに盛り込まれていた。2007年ロッテルダム会議では、特定の方法のみを記載するのは、ガイドの性格にそぐわないとの意見が多数を占め、Annex Bは削除することが決議された。
- ・ 他案件の紛糾から決議が凍結されている間に、プロジェクトリーダーのメールによる討議が提起され、本プロジェクトはガイドであることから、広く手法を記載するべきとの合意が形成され、産総研法がAnnex Bに記載された、ほぼもとの形で再度FDIS投票が行われることとなった。
- ・ *ISO23380:2008、2008年10月2日付で発行*
  - *Selection of methods for the determination of trace elements in coal*

17

### 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  
本事業の将来展開

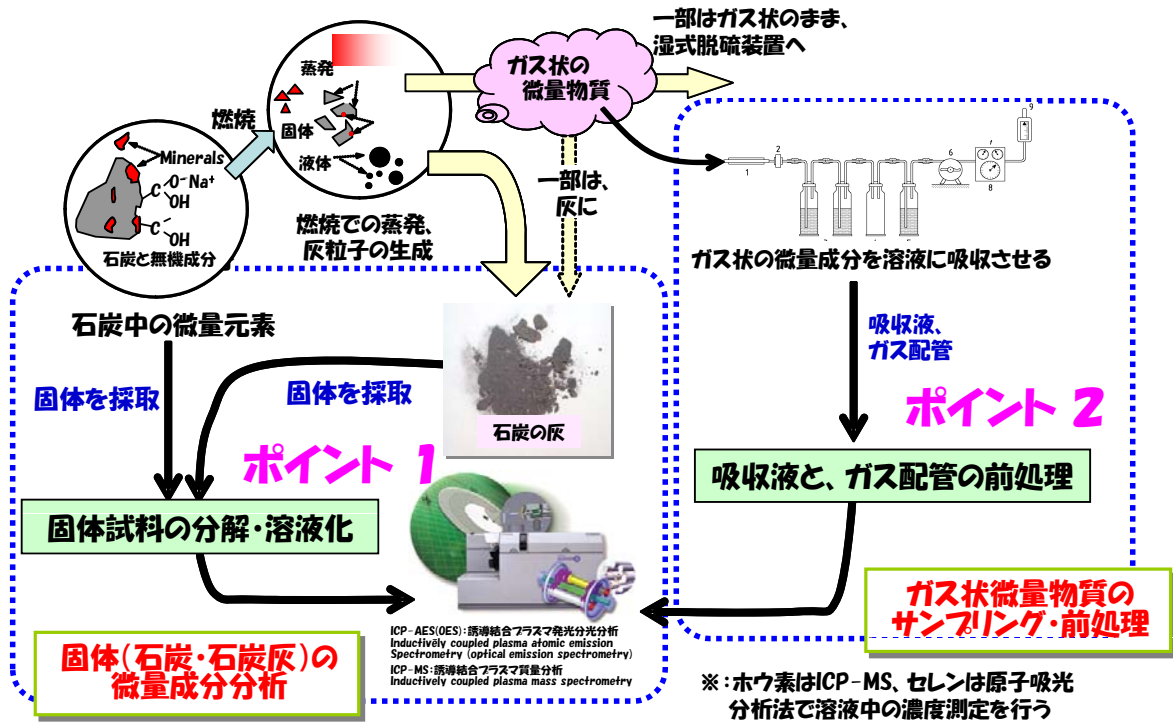
- ISO23380:2008の本規格案策定
  - 関係機関によるクロスチェック
    - 産総研コールバンクからの共通試料の活用
    - 米国・豪州・オランダ等の各国機関との研究協力
    - ラウンドロビンテスト
- JIS規格化への活動
  - ロッテルダム会議の議論から
    - 国内規格の後ろ盾重要
    - 国内の関係研究機関との連携

18

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 最適サンプリング手法の構築

##### 石炭中微量成分とガス状B、Seの分析・測定技術開発のポイント



19

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 最適サンプリング手法の構築

##### ✚ ガス状ホウ素の測定法について

##### ○最適サンプリング手法の構築

- 配管に石英ガラスまたはPTFEを用い、130℃以上に加熱保温した場合、配管、フィルター、捕集灰へのホウ素の付着、吸着は見られない。

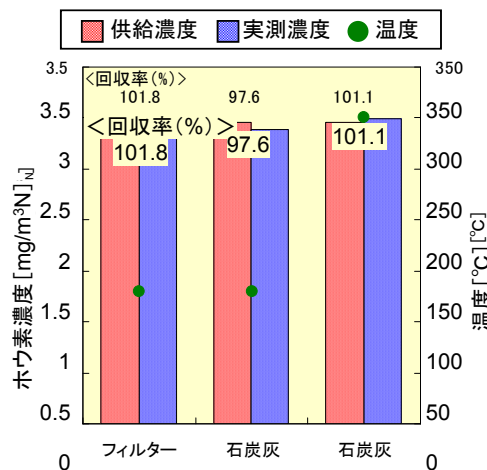


図 測定に及ぼす配管温度の影響  
(石炭燃焼排ガス, 吸収液: 硝酸酸性過酸化水素水)

20

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 最適サンプリング手法の構築

##### ✚ ガス状ホウ素の測定法について

###### ○精度の検証およびISOへの提案

- 最適化した測定法は排ガス中のガス状ホウ素を高精度に測定可能である。
- ISOのNWIへ提案すると共に、本採用に向けた不確かさ等のデータを取得した。

###### ○今後の展開

- ISOの本採用に必要なデータ(測定業者間の誤差等)を蓄積すると共に、国内標準化に向けた準備を行う。

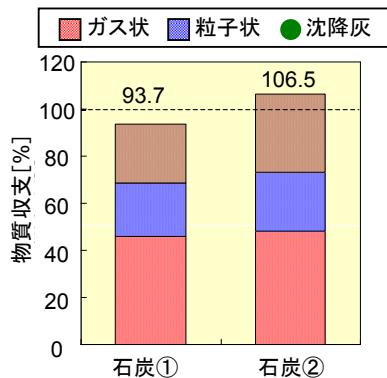


図 測定法の精度  
(石炭燃焼排ガス, 物質収支)

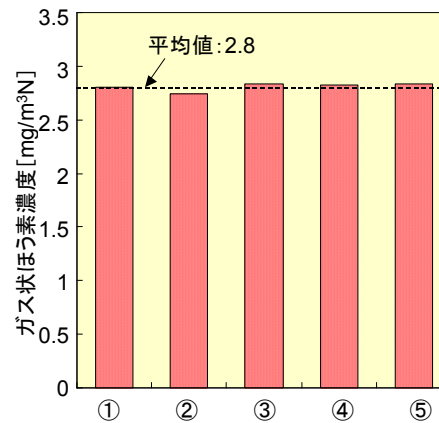


図 ホウ素測定法の不確かさ(繰り返し性)  
(石炭燃焼排ガス)

21

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 最適サンプリング手法の構築

##### ✚ ガス状セレンの測定法について

ガス状セレン測定法について、以下の項目を検討した。

- ①測定法の問題点の明確化
- ②その問題点の対策技術の検討

22

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 最適サンプリング手法の構築

##### ✚ ガス状セレンの測定法について

###### ○問題点の明確化

➤ 排ガスサンプリング後の配管を、配管ごと固体中セレンの分析方法にて定量した結果、配管からもセレンが検出され、サンプリング時にガス状セレンが配管へ付着することが明らかとなった。

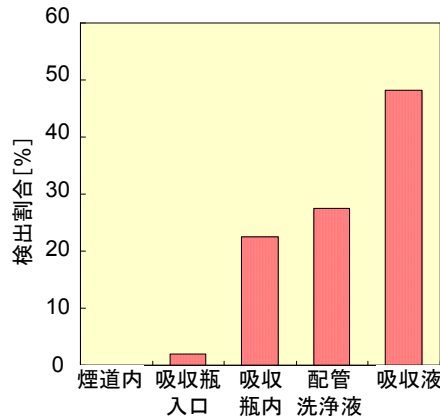


図 セレン検出割合

※検出割合: 検出された全セレン量に対する割合。

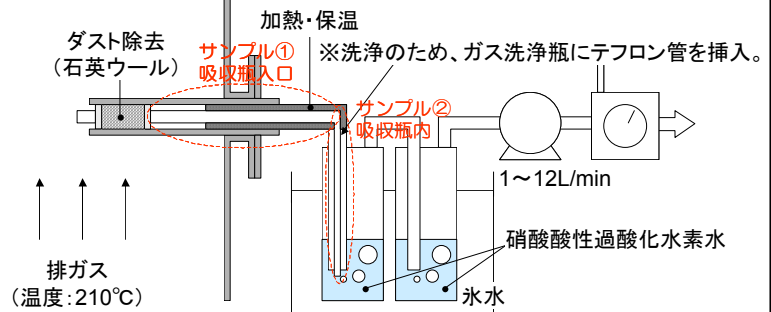


図 燃焼排ガスからのサンプリング装置

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 最適サンプリング手法の構築

##### ✚ ガス状セレンの測定法について

###### ○問題点の明確化

➤ 排ガスサンプリング後の配管を、配管ごと固体中セレンの分析方法にて定量し、測定精度を検討した結果、 $100 \pm 10\%$ 程度の精度であった。

→測定法の問題点は、サンプリング時におけるガス状セレンの配管への付着であることが明らかとなった。

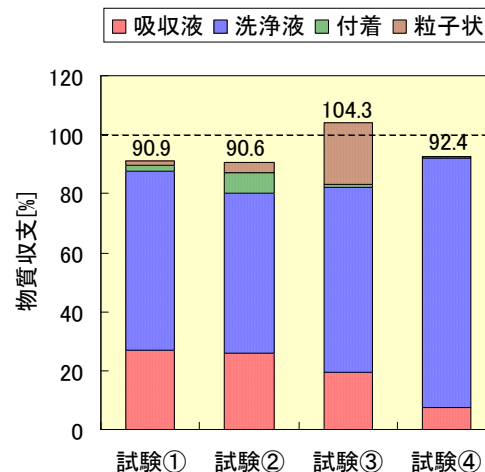


図 測定法の精度

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 最適サンプリング手法の構築

##### ✚ ガス状セレンの測定法について

###### ○対策技術の検討

➤ 対策技術として、付着セレンに及ぼすサンプリング配管の材質、および加熱保温温度の影響を検討した。その結果、配管に石英ガラスまたはPTFEを用い、配管を200℃以上に加熱保温した場合、200℃加熱部への付着は見られないが、低温となる吸収瓶内の配管への付着は生じる。

→高精度の測定するためには、付着したセレンを定量する必要がある。

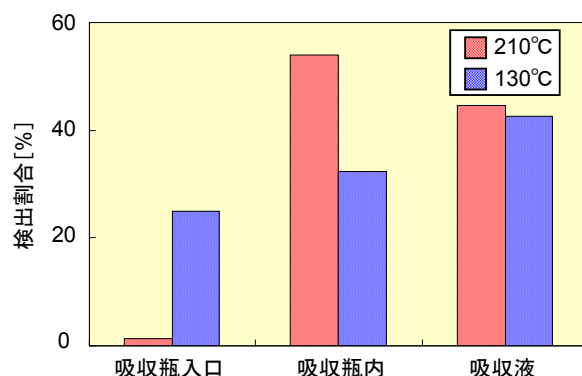


図 測定に及ぼす配管温度の影響

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 最適サンプリング手法の構築

##### ✚ ガス状セレンの測定法について

###### ○標準化に向けた課題

➤ 標準化に適したサンプリング時に配管へ付着したセレンの回収方法の確立。

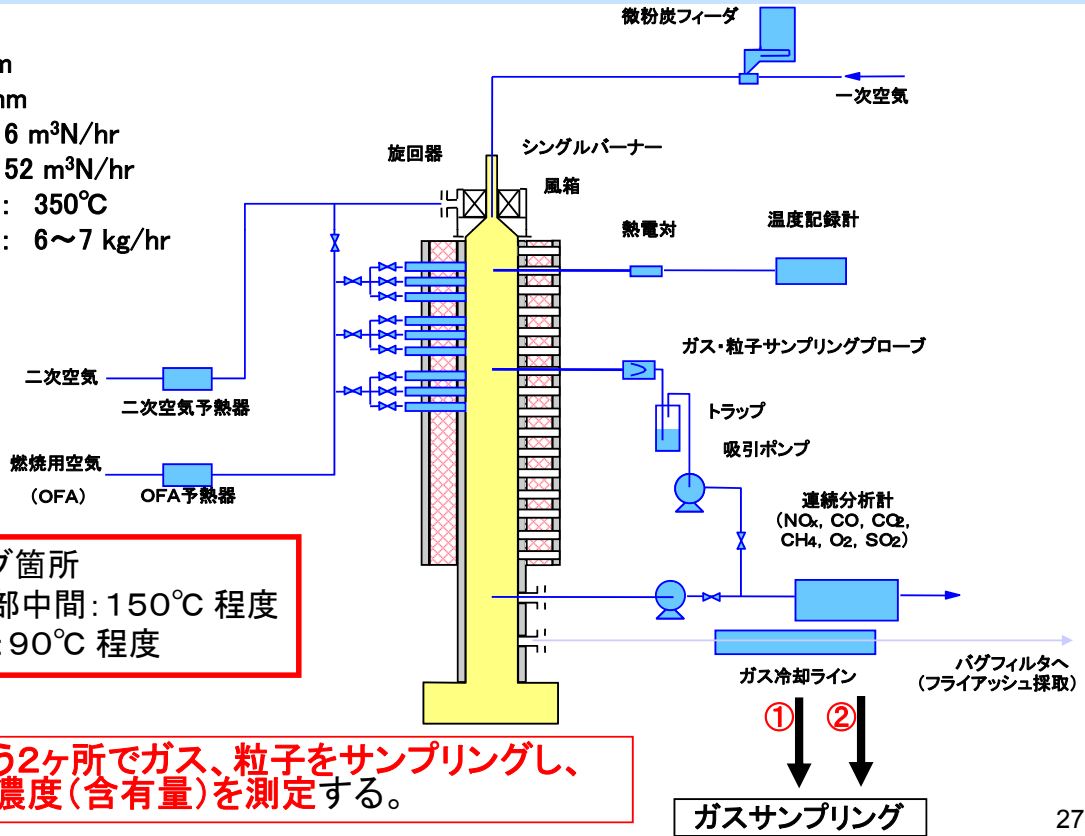
###### ○今後の展開

➤ 付着セレンの回収方法を用いた測定法の測定精度の検証等、標準化に必要なデータを蓄積し、平成23年度までにISOへの提案を図る。

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 分析手法の実ガスへの適用性評価

内径: 300 mm  
 炉長: 2800 mm  
 一次空気量: 6 m<sup>3</sup>N/hr  
 二次空気量: 52 m<sup>3</sup>N/hr  
 空気予熱温度: 350°C  
 石炭供給速度: 6~7 kg/hr

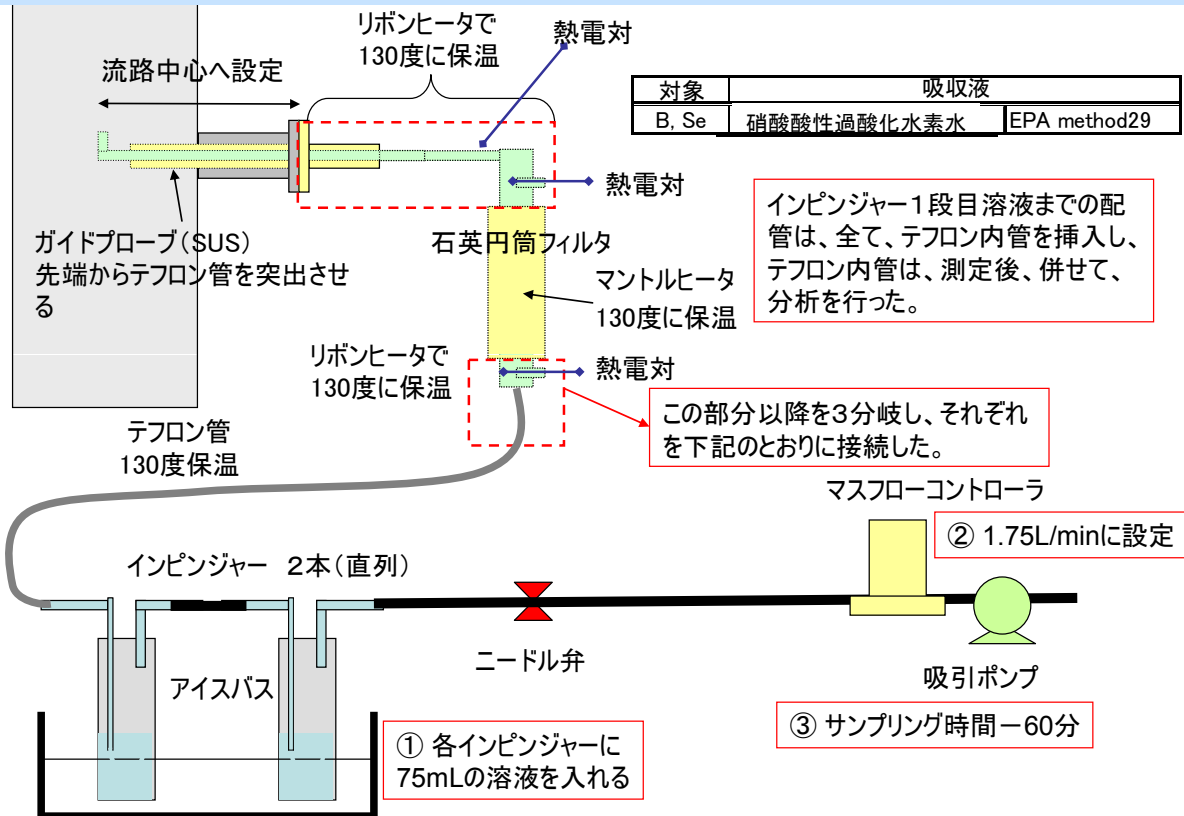


サンプリング箇所  
 ガス冷却部中間: 150°C 程度  
 バグ入口: 90°C 程度

温度の違う2ヶ所でガス、粒子をサンプリングし、  
 微量成分濃度(含有量)を測定する。

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 分析手法の実ガスへの適用性評価



### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 分析手法の実ガスへの適用性評価

中国産の瀝青炭で実施した

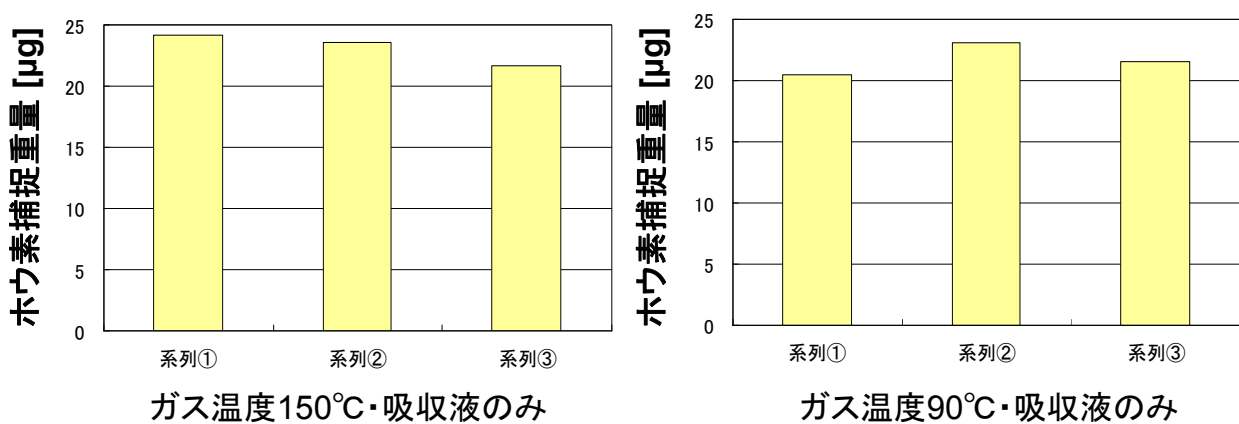
炭種名	瀝青炭C
産炭地	中国
セレン [mg/kg,DB]	(0.65)
ホウ素 [mg/kg,DB]	(45)
燃料比 [-]	2.19

豪州炭に比較して、燃料比が高く、また、灰中のFeO分が多いなどの特徴がある。

29

### 3. 研究開発成果

#### (c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発 分析手法の実ガスへの適用性評価



瀝青炭C

2箇所のガス採取部での各3系列について、上記の分析結果を得た。

※:分析値は、溶液中のホウ素量を示している。

これらの結果、異なる試験炉においても、同様の方法でのガス状ホウ素測定が可能であることを確認した。

### 3. 研究開発成果 成果の最終目標の達成可能性

項目	最終目標	達成見込み	課題と進捗
コールバンクの拡充	石炭データ： 109炭種 微量データ： 109炭種	○	コールバンクのデータベースのさらなる拡充を目指し、コールバンクの既存一般分析に加えて、産総研法による微量成分分析を行いデータベースの更なる拡充を産総研との共同実施にて進める。
石炭中微量成分の分析手法の規格化	ISO規格提案	○	AIST法による国際標準の確立のために、国際ラウンドロビンテスト等を通じ、精度、再現性、操作性等の検証を順次進める。 必要な他の組織とも共同して、石炭中微量成分の分析方法の標準規格制定 (ISOまたはJIS) に向けた作業を継続する。
ガス状ホウ素・セレンの規格化	ISO規格提案 JIS規格提案	○	ガス状ホウ素の測定法に関しては、NWIが採択された場合、採択されなかった場合のそれぞれの対応を行うとともに、日本工業規格 (JIS) への提案に向けて、必要なデータを蓄積し、規格化を目指す。 ガス状セレンの測定法については、データを蓄積し、開発した測定法を平成23年度までにISOへの提案を図る。

### 4. 実用化の見通し 成果の実用化可能性—実用化のシナリオ

