

火力環境分野への放射光 XAFS の適用 ～蛍光 XAFS による微量なセレンと水銀の化学形態分析～

秋保広幸

電力中央研究所 エネルギー技術研究所 〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1

山本 融

電力中央研究所 エネルギー技術研究所 〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1

野田直希

電力中央研究所 エネルギー技術研究所 〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1

要旨

石炭火力発電所では、石炭に含まれるセレンの一部が湿式脱硫装置の吸収液に溶解し、脱硫排水に含まれて排水処理装置に到達する。脱硫排水中のセレンの化学形態は、脱硫装置の運転条件等によって変化し、排水処理装置におけるセレンの除去効率に影響を与える。従って、排水を適切に管理するには、排水中のセレンの化学形態や、脱硫装置内でのセレンの挙動を把握することが重要である。本稿では、放射光 XAFS を利用した液相中微量セレンの化学形態分析技術、微量セレンの酸化反応を解析するための *in situ* 測定技術について概説するとともに、放射光 XAFS を利用した筆者らの最近の検討状況を紹介する。

1. はじめに

近年、世界的に大気への CO₂ 排出抑制に対する関心が高まっており、我が国においても、CO₂ の排出がない太陽光や風力等の再生可能エネルギーの利用拡大が進められている。しかしながら、資源の乏しい我が国において、化石燃料は、環境に配慮しつつも有効に活用していくべきエネルギー資源と考えられる。なかでも石炭は、石油や天然ガスに比べて埋蔵量が豊富で偏在がないという観点で、特に重要な資源と言える。2015年7月に経済産業省が発表した長期エネルギー需給見通し¹⁾によれば、安全性、安定供給、経済効率性及び環境適合を同時達成するためのバランスの取れた2030年度の電源構成に占める再生可能エネルギーの割合は22～24%程度、石炭の割合は26%程度とされている。

石炭火力発電所には、石炭を燃焼した際に発生する排ガス中の NO_x、ばいじん、および SO_x を処理するため、脱硫装置、集じん装置、および湿式脱硫装置等が設置されている。石炭には、炭素分や灰分等の主要成分の他に、微量ながら様々な重金属が含まれており、元素毎にプラント内で異なる挙動をとる。セレン (Se) は、石炭中の重金属のなかでも揮発性が高く²⁾、ボイラー内での石炭の燃焼過程で大半が揮発し、排ガスに移行する。その後、排ガスの温度低下に伴い、ガス状セレンの一部が同伴するフライアッシュに付着し、集じん装置で捕集される。集じん装置を通過したガス状セレンは、湿式脱硫装置の吸収液に捕捉され、脱硫反応で副生する石膏や脱硫排水に含まれて排出さ

れる。我が国では、セレンを含む複数の物質に対して排水基準が設けられており、石炭火力発電所においても、脱硫排水が適切に処理されている。脱硫排水中のセレンは、脱硫装置の運転条件に応じて6価のセレン酸イオン (SeO₄²⁻) や4価の亜セレン酸イオン (SeO₃²⁻) 等の複数の化学形態をとることが知られており³⁾、その形態が排水処理装置内でのセレンの除去効率に大きく影響する⁴⁾。特に、6価の SeO₄²⁻ は凝集沈殿などの一般的な工程で除去できないため、還元剤を利用した専用の処理装置が必要になる場合がある⁴⁾。従って、適切な排水管理には、脱硫排水中のセレンの化学形態や脱硫装置内におけるセレンの挙動を把握することが重要である。

排水中の全セレンを定量するための分析技術として、原子吸光分析法 (AAS) や ICP 蛍光分光分析法 (ICP-AES) 等が広く用いられている。また、セレンを4価と6価の形態毎に定量する場合、還元剤の添加により4価セレン (SeO₃²⁻) のみがセレン化水素 (H₂Se) のガスに変換するという特性を利用して4価セレンを定量し、全セレンと4価セレンの定量分析値の差を6価セレン (SeO₄²⁻) の濃度とする手法が従来用いられていた⁵⁾。近年では、イオンクロマトグラフィーと ICP 質量分析を組み合わせることで、排水中セレンの形態毎の同時定量が可能となってきている³⁾。しかしながら、これらの手法では、試薬添加やイオン交換等の前処理工程でセレンの化学形態が変化し、測定誤差が生じる可能性がある。一方、X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) 分析は、X線を照射した際の吸収スペクトルから対象元素の酸化状態や

結合状態に関する情報を得る手法であり、試料の前処理を必要としない。また、試料表面から発生する蛍光 X 線を検出して吸収スペクトルを得る蛍光 XAFS 法を適用することで、微量な元素を対象とした分析が可能となる。筆者らはこれまで、SPring-8 の高輝度な放射光 X 線を利用した蛍光 XAFS 法により、石炭灰⁶⁻⁸⁾や石膏^{9,10)}等の固体試料、排水¹¹⁻¹³⁾等の液体試料に含まれる微量な金属成分の化学形態分析技術の開発を行ってきた。

本稿では、これまで筆者らが SPring-8 の産業用専用ビームライン (BL16B2) で実施した、蛍光 XAFS 法による液相中微量セレンの形態分析技術、微量セレンの反応過程を観察できる in-situ 測定技術について概説するとともに、放射光 XAFS を利用した最近の検討内容について紹介する。

2. 蛍光 XAFS 法による液相中微量セレンの化学形態分析

溶液試料の蛍光 XAFS 測定に向け、Fig. 1 に示す測定セルを作成した。測定セルは、3 枚の亚克力樹脂で構成され、表面にはマイラー膜の X 線透過窓を設けてある。溶液試料を封入した測定セルの表面に X 線を照射し、入射 X 線の進行方向と直角に配置したシリコンドリフト検出器 (SDD) を用いて、試料表面から発生する蛍光 X 線を検出した。SDD は、従来の半導体検出器 (SSD) に比べて、より高い計数率での測定が可能であるという特徴を有しており、本検討では 7 つの SDD 素子を配置して検出感度を向上させた 7 素子 SDD を使用した。

溶液試料への蛍光 XAFS 法の適用性を検証するため、試薬のセレン酸ナトリウム (Na_2SeO_4) と亜セレン酸ナトリウム (Na_2SeO_3) をそれぞれイオン交換水に溶解させ、10, 100, 1,000 mg-Se/L のセレン溶液試料を調整した。

測定結果の一例として、10 mg-Se/L の SeO_4^{2-} 溶液と

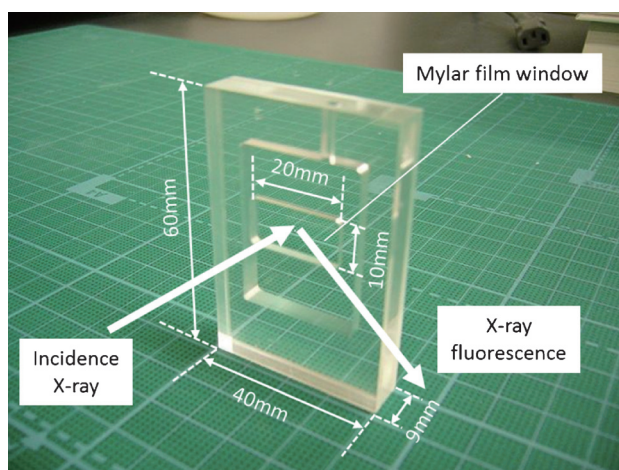


Fig. 1 (Color online) Sample holder for batch XAFS analysis.

SeO_3^{2-} 溶液、ならびに比較として用いたセレン箔の Se-K 吸収端における XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。本測定における SeO_4^{2-} 溶液と SeO_3^{2-} 溶液の吸収端エネルギー値は、それぞれ 12.654 keV, 12.658 keV であり、事前に実施していた試薬の Na_2SeO_4 と Na_2SeO_3 の XAFS 測定で得られた吸収端エネルギー値と同じだったことから、溶液中のセレンが溶解前の酸化状態を反映していることを確認した。また、いずれのスペクトルからも、吸収端に鋭く立ち上がったホワイトラインピークが観察できることから、周りに酸素が配位した化学形態であることが推察された。さらに、 SeO_4^{2-} 溶液と SeO_3^{2-} 溶液の蛍光 XAFS 測定で得られた EXAFS スペクトルを解析した結果、セレン原子の周りに配位する元素との結合距離と配位数が、 Na_2SeO_3 と Na_2SeO_4 の文献値とほぼ一致しており、溶液試料中のセレンが単純な孤立イオンではなく、酸素を配位した化学形態であることを確認した¹²⁾。これらの結果から、蛍光 XAFS 法が、液相中に存在する微量 (10~1,000 mg/L) な元素の局所構造の解析に適用できることが示された。

3. in-situ 蛍光 XAFS 法による液相中微量セレンの酸化反応解析

次に、溶液試料向けの蛍光 XAFS 法を、反応解析が可能な in situ 測定に応用した事例¹¹⁻¹³⁾について概説する。Fig. 3 に開発した測定セルの写真を、Fig. 4 に in situ 測定時の装置構成をそれぞれ示す。測定セルは全て亚克力樹脂製であり、マイラー膜の X 線透過窓を有したセル内を、溶液試料が下から上へ流れる構造となっている。送液ポンプで溶液試料を循環させながら測定セルの表面に X 線を照射し、7 素子 SDD を用いて試料表面から発生する蛍光 X 線を検出した。

湿式脱硫装置内では、酸化性物質であるペルオキソ二硫酸 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) が生成する場合があります、この $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ が SeO_3^{2-}

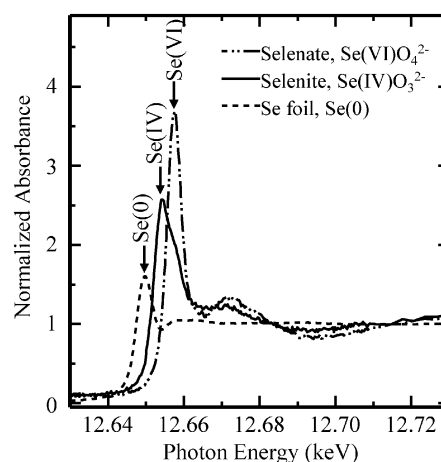


Fig. 2 Se-K edge XANES spectra for Se foil, selenite and selenate solutions.¹²⁾

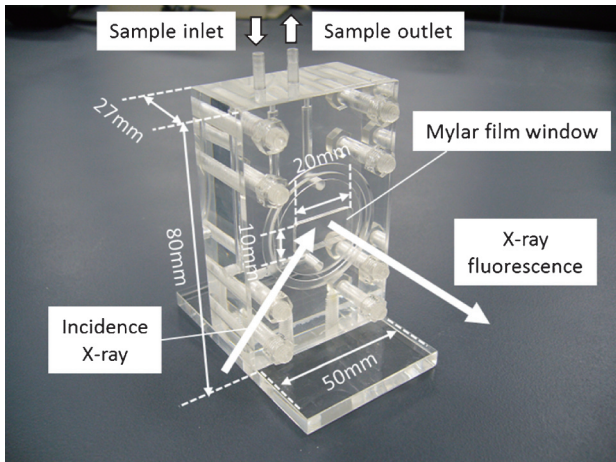


Fig. 3 (Color online) Sample holder for in situ XAFS analysis.

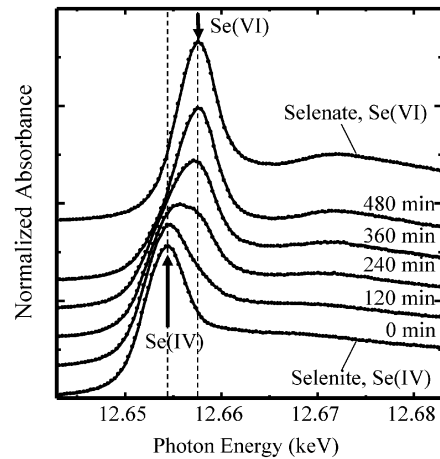


Fig. 5 Se K-edge XANES spectra obtained by in situ XAFS analysis for liquid sample containing selenite and $S_2O_8^{2-}$ at $50^\circ C$.¹²⁾

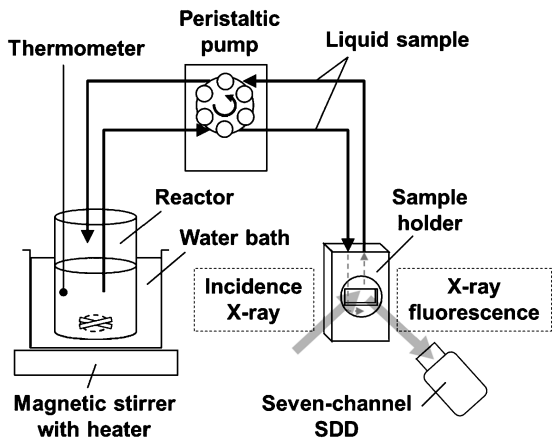


Fig. 4 System configuration for in situ XAFS analysis.¹²⁾

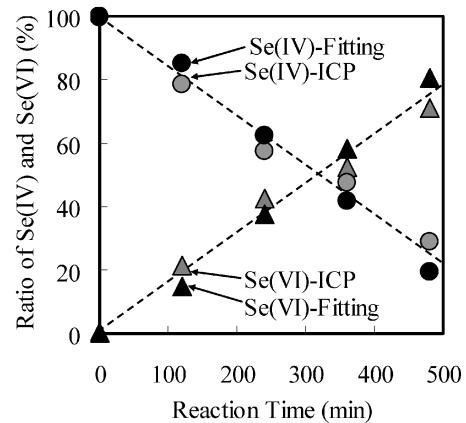


Fig. 6 Comparison between linear fitting analysis of in situ XANES spectra and quantitative analysis by ICP-AES.¹²⁾

から難処理性 SeO_4^{2-} への酸化に寄与し、2価マンガンイオン (Mn^{2+}) が共存する場合、 $S_2O_8^{2-}$ による SeO_3^{2-} の酸化反応が抑制されることが認められていた¹⁴⁾。これらの反応機構が明らかとなれば、難処理性 SeO_4^{2-} の生成抑制手法に繋がる可能性がある。そこで、溶液試料への in situ 蛍光 XAFS 測定の適用性を検証するための試料として、 $SeO_3^{2-}/S_2O_8^{2-}$ 混合溶液、ならびに $SeO_3^{2-}/S_2O_8^{2-}/Mn^{2+}$ 混合溶液を用いた。 $SeO_3^{2-}/S_2O_8^{2-}$ 混合溶液の場合、 SeO_3^{2-} の濃度を 100 mg-Se/L とし、8 時間程度で酸化反応が完結するように $S_2O_8^{2-}$ 濃度 (5,000 mg/L) と反応温度 ($50^\circ C$) を制御して、その過程を観察した。 $SeO_3^{2-}/S_2O_8^{2-}/Mn^{2+}$ 混合溶液の場合、同濃度の SeO_3^{2-} と $S_2O_8^{2-}$ に Mn^{2+} (500 mg/L) を加えた試料を 2 検体用意し、 $50^\circ C$ で制御した場合の SeO_3^{2-} と Mn^{2+} の反応過程をそれぞれ観察した。なお、1 回あたりの XAFS 測定時間が約 60 分となるように測定条件を調整した。

$SeO_3^{2-}/S_2O_8^{2-}$ 混合溶液の in situ 蛍光 XAFS 測定で得られた Se-K 吸収端の XANES スペクトルの時間変化を Fig. 5 に示す。Se-K 吸収端のピークは、時間経過に伴い高エ

ネルギー側にシフトしており、 SeO_3^{2-} から SeO_4^{2-} への酸化が進行していた。また、EXAFS スペクトルの解析では、配位数に関するフーリエ変換強度が増大しており、酸素が平面的に 3 配位する SeO_3^{2-} から、酸素が 4 面体配位する SeO_4^{2-} に酸化される過程を観察することができた。これらの結果は、本測定で得られたスペクトルが酸化反応に伴うセレンの局所構造の変化を的確に捉えていることを示している。さらに、 SeO_3^{2-} と SeO_4^{2-} の XANES スペクトルを元にしたフィッティング解析の結果を ICP-AES による定量分析の結果と比較したところ、Fig. 6 に示すように、両者の存在割合と時間変化がほぼ一致していた。

一方、 $SeO_3^{2-}/S_2O_8^{2-}/Mn^{2+}$ 混合溶液を用いた in situ 蛍光 XAFS 測定では、 SeO_3^{2-} から SeO_4^{2-} への酸化反応は殆ど進行しなかったが、Mn-K 吸収端近傍において、 Mn^{2+} のスペクトルが固体の二酸化マンガン (MnO_2) のスペクトルへと徐々に変化していた (Fig. 7)。この結果は、 Mn^{2+} が SeO_3^{2-} に代わる $S_2O_8^{2-}$ の被酸化物質として作用していることを示唆し、 $S_2O_8^{2-}$ の分解で生じる硫酸ラジカ

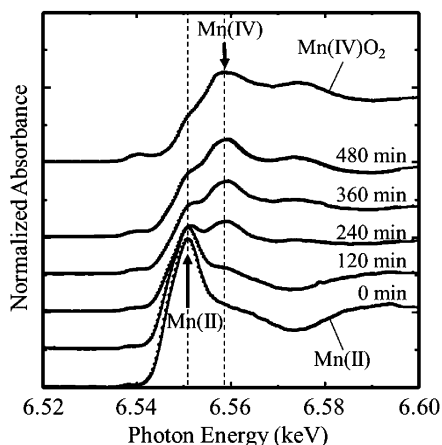


Fig. 7 Mn K-edge XANES spectra obtained by in situ XAFS analysis for liquid sample containing selenite, Mn^{2+} and $S_2O_3^{2-}$ at $50^\circ C$.¹²⁾

ル (SO_4^{2-}), SeO_3^{2-} , および Mn^{2+} の反応速度の定量的な評価¹⁵⁾を通じて, SeO_3^{2-} の酸化抑制手法の検討に活用された。

このように, 本検討で構築した in situ 蛍光 XAFS 法により, 異なる酸化状態が混在する液相中において, 対象元素の反応過程での構造変化を定量的に把握できることが明らかとなった。

4. 放射光 XAFS を利用した最近の検討事例

上述したように, 7 素子 SDD を用いた蛍光 XAFS 法が液相中の微量元素の化学形態分析に適用でき, in situ 測定への応用が可能であることが示された。しかしながら, 火力発電プラントから排出される石炭灰等に含まれるセレン等の極微量な元素の化学形態を特定するには, 測定下限値のさらなる拡大が求められる。筆者らは, 近年, 7 素子 SDD に比べて検出下限値を 2 桁程度向上させた 19 素子 Ge-SSD (以下, 19Ge-SSD) を適用し, 極微量な物質の化学形態分析を進めている^{4,6,7,10,13)}。以下に, 2 件の活用事例を紹介する。

(1) 排水中セレンの形態別定量分析法の開発

これまで, 脱硫排水中のセレンは 6 価の SeO_4^{2-} と 4 価の SeO_3^{2-} と考えられていたが, Petrov ら³⁾によって, 石炭火力発電所の脱硫排水に 0 価のセレノシアン酸イオン ($SeCN^-$) や -2 価のセレノ硫酸イオン ($SeSO_3^{2-}$) が存在する場合があることが明らかとなった。これら 4 価未満のセレンを含む排水に, 全セレンと 4 価セレンの定量分析値の差を 6 価セレン濃度とする従来の形態別定量法⁵⁾を適用した場合, 難処理性の 6 価セレンが過大評価されるため, 排水処理の非効率化を招く恐れがある。そのため筆者らは, 4 価未満セレン ($SeCN^-$, $SeSO_3^{2-}$) を 4 価セ

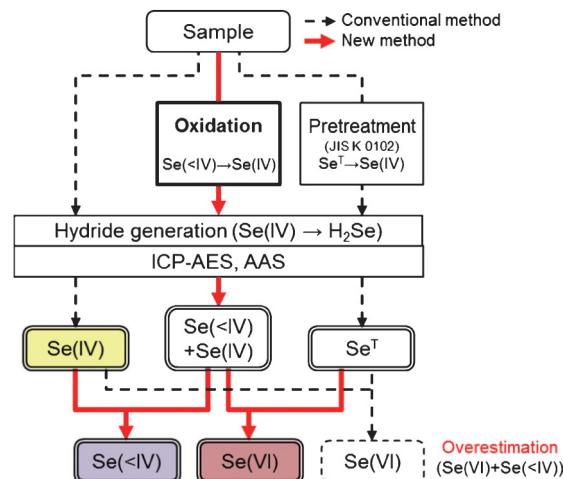


Fig. 8 (Color online) Flow diagram of the new speciation method for selenium in liquid phase.⁵⁾

ン (SeO_3^{2-}) に変換するための酸化条件を見出し, この酸化工程を従来法に組み合わせることで, AAS や ICP-AES 等の汎用装置を利用した新たな排水中セレンの形態別定量法を開発した (Fig. 8)⁵⁾。開発のポイントは, 高濃度の塩化物イオン (Cl^-) や硫酸イオン (SO_4^{2-}) を含む脱硫排水中で 4 価未満セレンのみを 4 価セレンに変換するための最適な酸化条件 (硝酸濃度, 加熱温度, 加熱時間) を見出すことであった。種々の条件で処理した模擬排水試料中のセレンの化学形態を 19Ge-SSD を用いた蛍光 XAFS 法で確認することにより最適な酸化条件を見出し, 1.0 mg-Se/L 未満という極低濃度のセレンを含む実排水において, 従来法では不可能だった 6 価セレンと 4 価未満セレンの分離定量が可能であることを実証した⁵⁾。

(2) 石炭灰中水銀の化学形態推定法の開発

セレンの事例と異なり, 石炭灰中の水銀は, 大半が 2 価の化合物であり, 吸収端 ($Hg-L_3$) のエネルギーシフトは殆どなく, 形状変化もわずかである。また, 対象とする水銀の濃度は極めて低く, セレンやヒ素等の測定妨害元素が共存する中で微弱な XAFS スペクトルを測定する必要がある。このため, 19Ge-SSD の適用に加え, 水銀の蛍光 X 線のみを効率良く分離できる分光結晶 (BCLA) を試作し, 適用性を検討している⁷⁾。その中で, 筆者らは様々な標準水銀化合物とそれらの混合物について 19Ge-SSD を用いた蛍光 XAFS 測定を行い, $Hg-L_3$ 吸収端の XANES スペクトルを詳細に解析した。その結果, XANES スペクトルを微分処理した際の二次微分係数が 0 となる (一次微分係数が極大値をとる) 照射 X 線エネルギー値 (Fig. 9 の E1, E2, ただし $E1 < E2$) に着目することで, 水銀の化学形態が推定できることを見出した。Fig. 10 に示すように, 石炭灰認証標準物質 (JSCA 0521) に含まれる極微量な水銀 (0.14 mg/kg) に本手法を適用した

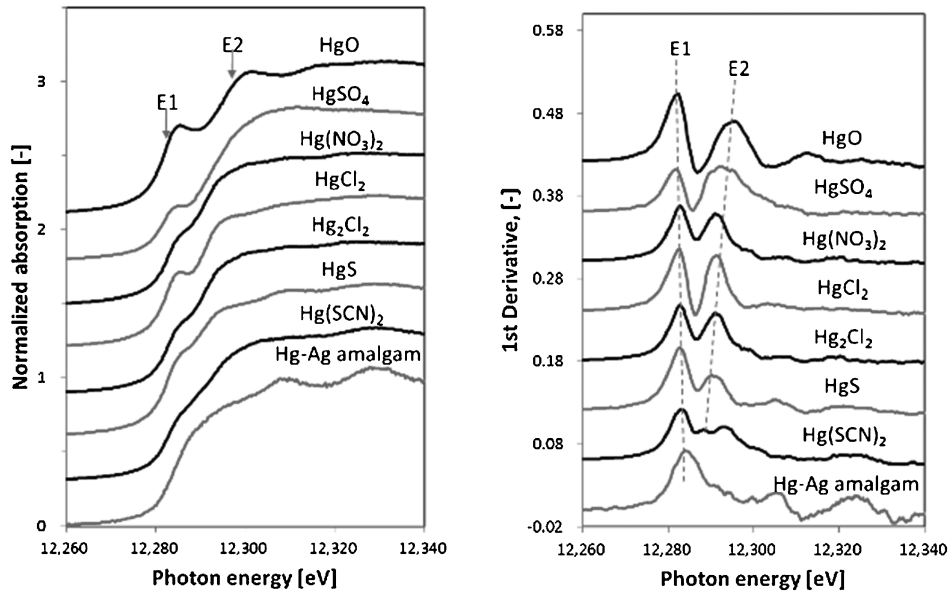


Fig. 9 Normalized Hg-L₃ XANES spectra and first derivatives of reference Hg compounds.

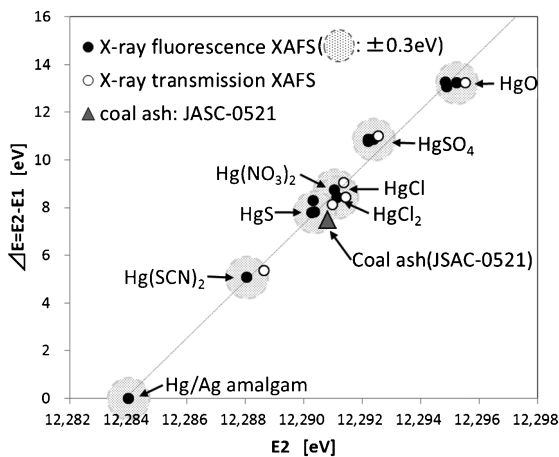


Fig. 10 E2 vs. $\Delta E = E2 - E1$ plots of Hg references and the certified reference material JSAC-0521. Closed and open circles indicate the differences by X-ray fluorescence and transmission XAFS measurement, respectively.

ところ、水銀の化学形態は硫化水銀 (HgS) を主成分とする混合物であることが推定され、その有効性が実証された。

5. おわりに

地球環境への関心が高まるなか、我が国にとっての主要電源の一つと考えられる石炭火力発電所には、安全性や環境性の維持向上がこれまで以上に求められる。排ガス中のSOxを除去する湿式脱硫装置では、排水中に石炭由来の微量なセレンが様々な形態で混入する場合がある。適正かつ効率的な排水管理に資するため、SPring-8の放射光X線を用いた蛍光XAFS法を利用し、液相中微量セレンの形態分析技術について検討した。その結果、蛍光XAFS

法がセレンの局所構造解析に適用できることに加え、in situ測定への応用を図り、反応過程での構造変化の定量化が可能であることを見出した。これらの技術は、液相中における酸化還元反応や合成反応、固体物質からの溶出反応など、様々な分野で活用できるものと考えている。

謝辞

本研究のXAFS測定は、SPring-8の産業用専用ビームラインBL16B2において実施しました。SPring-8を管理・運営する独立行政法人理化学研究所、財団法人高輝度光化学研究センター (JASRI)、産業用専用ビームラインを管理・運営する産業BL建設利用共同体、ならびに共同体参画13社の関係者各位に心より感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 経済産業省ホームページ, http://www.meti.go.jp/press/2015/07/20150716004/20150716004_2.pdf (2017.6.7最終アクセス).
- 2) L. B. Clarke and L. L. Sloss: IEACR/49,34 (1992).
- 3) P. K. Petrov, J. W. Charters and D. Wallschlager: Environ. Sci. Technol. **46**, 1716 (2012).
- 4) 秋保広幸, 野田直希, 白井裕三, 伊藤茂男: 火力原子力発電 **66**, 110 (2015).
- 5) 網島群, 小林幹男, 六川暢了, 小山和也, 伊藤信一: 環境保全研究成果集 **1998**, 40.1 (1999).
- 6) 山本融, 野田直希, 秋保広幸, 柝原義久: 電力中央研究所報告 M13004 (2014).
- 7) 山本融, 布川信, 秋保広幸, 野田直希: 電力中央研究所報告 M15003 (2016).
- 8) 山本融, 柝原義久, 野田直希, 秋保広幸, 布川信: 粉体工学会誌 **53**, 142 (2016).
- 9) 秋保広幸, 布川信, 白井裕三: 日本エネルギー学会誌 **83**, 924 (2004).
- 10) 秋保広幸, 山本融, 野田直希, 野口真一: サンビーム年

- 報・成果集 Part2, 6 (2016).
- 11) 山本融, 栢原義久, 野田直希, 秋保広幸, 神田裕, 小林誠, 野口真一: 電力中央研究所報告 Q04009 (2005).
- 12) H. Akiho, T. Yamamoto, Y. Tochiwara, N. Noda, S. Noguchi and S. Ito: Fuel **102**, 156 (2012).

- 13) 山本融, 栢原義久, 野田直希, 秋保広幸, 山口哲正, 野口真一: 電力中央研究所報告 M11012 (2012).
- 14) H. Akiho, S. Ito and H. Matsuda: Fuel **89**, 2490 (2010).
- 15) H. Akiho, S. Ito, H. Matsuda and T. Yoshioka: Environ. Sci. Technol. **47**, 11311 (2013).

著者紹介



秋保広幸

電力中央研究所 エネルギー技術研究所
上席研究員

E-mail: akiho@criepi.denken.or.jp

専門: 化学工学, 反応工学

【略歴】

2001年東北大学大学院工学研究科・博士前期課程修了, 電力中央研究所エネルギー化学部・研究員, 2005年電力中央研究所エネルギー技術研究所・主任研究員, 2013年東北大学大学院環境科学研究科・博士後期課程(社会人)修了・博士(環境科学), 2017年より現職。



野田直希

電力中央研究所 エネルギー技術研究所
上席研究員

E-mail: n-noda@criepi.denken.or.jp

専門: 化学工学, 反応工学

【略歴】

1998年名古屋大学大学院工学研究科・博士前期課程修了, 電力中央研究所エネルギー化学部・研究員, 2002年電力中央研究所エネルギー化学部・主任研究員, 2013年名古屋大学大学院工学研究科・博士後期課程(社会人)修了・博士(工学), 2016年より現職。



山本 融

電力中央研究所 エネルギー技術研究所
上席研究員

E-mail: tohru-y@criepi.denken.or.jp

専門: 燃料電池, 電気化学

【略歴】

1990年三重大学大学院工学研究科・博士課程前期修了, 1993年大阪大学大学院理学研究科・博士後期課程修了・博士(理学), 電力中央研究所エネルギー化学部・研究員, 1996年電力中央研究所エネルギー化学部・主任研究員, 2008~2009年独 Karlsruhe Institute Technology (KIT)・招聘研究員, 2008年より現職。

Application of synchrotron radiation XAFS into environmental field of thermal power generation — Speciation of trace selenium and mercury using fluorescence XAFS analysis —

Hiroyuki AKIHO Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196, JAPAN
Tohru YAMAMOTO Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196, JAPAN
Naoki NODA Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196, JAPAN

Abstract In a coal fired power plant, selenium in coal is vaporized during combustion and is partially dissolved into wet flue gas desulfurization (wet-FGD) liquor. Chemical form of selenium in FGD wastewater is varied with operating conditions of the wet-FGD, and has an effect on removal efficiency of selenium in the wastewater treatment process. Therefore, it is necessary for appropriate wastewater management to understand chemical form and behavior of selenium in liquid phase. In this paper, we present an overview of XAFS characterization for aqueous trace selenium, in situ observation method for aqueous trace selenium under oxidation reaction, and current state of our research using synchrotron radiation.