

研究論文

使用済み酸化チタン系脱硝触媒の洗浄前後における 表面付着物量測定に関する考察

山田圭二*1、清水彰子*2、船越吾郎*1、中尾俊章*1
小縣早苗*3、佐野誉*3、大矢智一*3

A Study on Measurements of Surface Adhesion Amount in Already Used Titanium Oxide-based Denitration Catalyst Before and After Washing

Keiji YAMADA*1, Akiko SHIMIZU*2, Goro FUNAKOSHI*1, Toshiaki NAKAO*1,
Sanae OGATA*3, Homare SANO*3 and Tomokazu OYA*3

Research Support Department*1*2, Ividen Engineering Co.,Ltd*3

シリカや酸化カルシウムなどが表面に付着した使用済み酸化チタン系脱硝触媒と、それを洗浄して付着物除去した触媒を、波長分散型蛍光 X 線分析法(WDXRF)、マイクロ波加熱酸分解/誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)および レーザーアブレーション(LA)/ICP-OES をそれぞれ用いて触媒付着物由来の元素 Si、Ca、Al、Fe を測定した。その結果、洗浄前後で付着物量の差を確認できた元素は、WDXRF では Fe、マイクロ波加熱酸分解/ICP-OES では Si、Al、Fe、また LA/ICP-OES では Si、Ca、Al、Fe であり、触媒の洗浄前後の品質評価方法として適しているのは LA/ICP-OES であることがわかった。

1. はじめに

火力発電所やゴミ焼却場などで使われる酸化チタン系脱硝触媒は、長期間使用することでシリカや酸化カルシウムなどの酸化物が表面に付着して触媒性能が劣化するため、定期的な交換を行う必要があった。しかし近年その交換コストの削減として、酸化物である付着物の洗浄除去による性能回復技術が開発されており¹⁾、品質管理として洗浄前後で付着物量を比較する測定法の確立が求められている。そこで本研究では、品質評価方法として

WDXRF、マイクロ波加熱酸分解/ICP-OES 及び LA/ICP-OES をそれぞれ用いて、洗浄前後の触媒の Si、Ca、Al、Fe を測定し考察をした。その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

試料は、使用済み酸化チタン系脱硝触媒及びそれを洗浄したものをを用いた。マイクロ波加熱酸分解/ICP-OES

表 1 WDXRF の測定条件

測定元素	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc~U (周期表)
スペクトル	K α										—
電圧 [kV]	30								40		50
電流 [mA]	100								75		60
照射径	ϕ 10mm										
検出器*	PC										SC
2 θ スキャン方法	ステップスキャン										
ピーク角度 [deg]	76.874	47.674	39.202	144.710	109.050	141.190	110.700	92.880	136.690	113.130	15.560
開始角度 [deg]	73.874	44.674	36.202	140.000	106.000	137.000	107.000	90.000	133.000	110.000	5.000
終了角度 [deg]	79.874	50.674	42.202	148.000	112.000	144.000	114.000	96.000	140.000	116.000	90.000
ステップ [deg]	0.050										0.020
時間 [s]	1.5	0.75	0.5								0.2
速度 [deg/min]	2	4							6		

*PC:proportional counter, SC:scintillation counter

では乳鉢で粉砕して均一化した粉末、WDXRF 及び LA/ICP-OES ではその粉末を $\phi 12\text{mm} \times 3\text{mm}$ にプレス成形したものを測定試料とした。

マイクロ波加熱酸分解で用いる試薬として、富士フィルム和光純薬社製有害金属測定用の硝酸、特級のふっ化水素酸を用いた。試料分解後の定容純水として、メルク社製 Milli-Q Integral5 で精製された超純水を用いた。

2.2 WDXRF による測定方法

WDXRF 装置(リガク社製 ZSX Primus II)を用いて、表 1 の測定条件で 1 回測定した。定性分析で検出された元素について、酸化物換算でファンダメンタルパラメータ(FP)法による半定量分析²⁾を行った。

2.3 マイクロ波加熱酸分解/ICP-OES による測定方法

PTFE 製マイクロ波加熱酸分解容器に試料 0.05g を量り取り、硝酸 5ml およびふっ化水素酸 0.5ml を加えてマイクロ波加熱酸分解装置(アナリティクイエナジャパン社製 TOPwave CX100)を用いて表 2 の加熱分解条件で処理を行った。完全溶解させた後 50ml に定容し、ICP-OES 装置(SPECTRO 社製 SPECTRO ARCOS マルチ型)を用いて表 3 の測定条件で 2 回測定した。

表 2 マイクロ波加熱分解条件

加熱条件	室温 - 2°C/min - 100°C (30min)
	- 2°C/min - 120°C (10min)
	- 2°C/min - 150°C (30min)

表 3 ICP-OES の測定条件

高周波出力	1.40kW
プラズマガス流量	13L/min
補助ガス流量	0.8L/min
キャリアーガス流量	0.8L/min
測定波長	Si I 251.612nm
	Ca II 396.847nm
	Al II 167.078nm
	Fe II 259.941nm

2.4 LA/ICP-OES による測定方法

レーザーアブレーション装置(ESI 社製 NWR213)と ICP-OES 装置を用いて、表 4 の条件で測定を行った。1 ラインあたりのレーザー照射時間を 14s とし、待機時間 30s をとった後、ライン間隔 120 μm で 5 ライン測定した。1 ラインのレーザー照射時の測定点数 14 点のうちレーザー照射始め 2 点と終わり 2 点を除く 10 点、計 5 ライン 50 点の平均発光強度から、バッググラウンド(5 ライン目測定後の待機時間時測定点数 10 点の平均発光強度)を引いた値を測定値とした。

表 4 LA/ICP-OES の測定条件

LA	
照射パターン	ライン分析
レーザー特性	213nm, Nd-YAG
照射径	100 μm
走査速度	50 $\mu\text{m/s}$
レーザー出力	40%, 3.9mJ/cm ²
パルス周期	1Hz
ICP-OES	
高周波出力	1.45kW
プラズマガス流量	13L/min
補助ガス流量	1.0L/min
キャリアーガス流量	0.5L/min
測定波長	Si I 251.612nm
	Ca II 315.887nm
	Al II 167.078nm
	Fe II 238.204nm
データスキャン速度	1回/s

3. 実験結果及び考察

3.1 WDXRF による測定結果

表 5 に WDXRF の FP 法による半定量分析のうち Si、Ca、Al、Fe の結果を示す。洗浄前後の差は Fe のみ確認できたが、明確な差を得ることができなかった。

表 5 WDXRF の FP 法による半定量結果 (mass%)

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
洗浄前	4.0	1.3	0.77	0.08
洗浄後	4.0	1.3	0.77	0.05

3.2 マイクロ波加熱酸分解/ICP-OES による測定結果

表 6 にマイクロ波加熱酸分解/ICP-OES による定量結果を示す。洗浄前後の差は Si、Al、Fe で確認できた。洗浄前後の差は非常に小さいことから表面付着物量は極微量であると考えられる。

表 6 マイクロ波加熱酸分解/ICP-OES による定量結果

	Si (wt%)		Ca (wt%)	
	測定結果	平均値	測定結果	平均値
洗浄前	2.17	2.24	0.789	0.805
	2.30		0.821	
	Al (wt%)		Fe (wt%)	
	測定結果	平均値	測定結果	平均値
洗浄後	0.512	0.522	0.040	0.042
	0.531		0.043	
	Si (wt%)		Ca (wt%)	
	測定結果	平均値	測定結果	平均値
	2.09	2.10	0.804	0.807
	2.10		0.810	
	Al (wt%)		Fe (wt%)	
	測定結果	平均値	測定結果	平均値
0.473	0.480	0.021	0.021	
0.486		0.020		

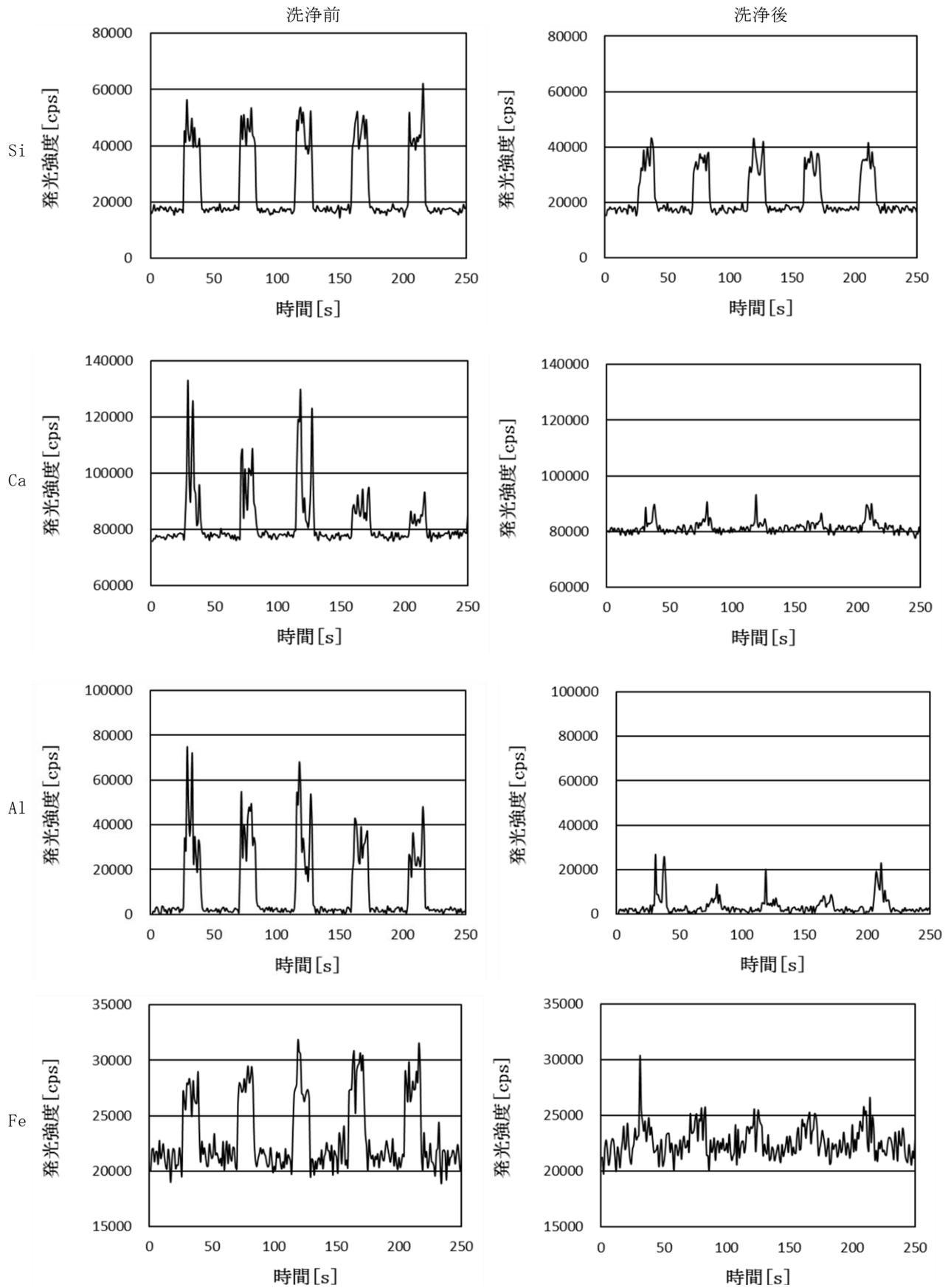


図 1 LA/ICP-AES のタイムスキャンプロファイル

3.3 LA/ICP-OES による測定結果

図 1 にタイムスキャンプロファイル、表 7 に LA/ICP-OES による平均発光強度の測定結果、図 2 に測定後の試料表面を示す。洗浄前後の差は Si、Ca、Al、Fe すべての元素において確認することができた。LA/ICP-OES では、基材の触媒より表面付着物の方がアブレーション効率がよく、表面付着物の微粒子が多く生成して、ICP 内に導入されるため、WDXRF やマイクロ波加熱酸分解/ICP-OES と比較(表 8)して顕著に捉えられたと考えられる。

表 7 LA/ICP-OES による平均発光強度の測定結果

	Si (cps)	Ca (cps)	Al (cps)	Fe (cps)
洗浄前	27708	14796	32791	6635
洗浄後	17048	3700	6200	1665

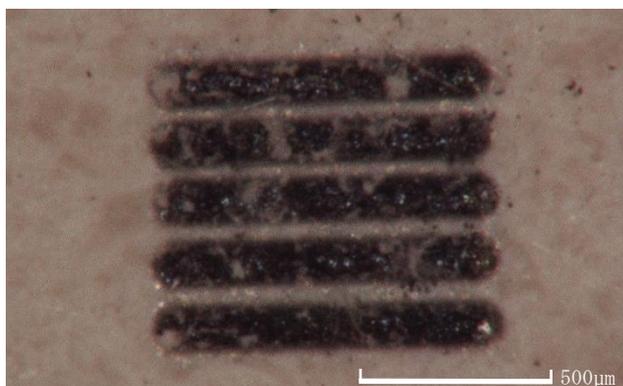


図 2 LA/ICP-OES 後の試料表面

表 8 各測定方法による洗浄前後の差

測定方法	Si	Ca	Al	Fe
WDXRF	×	×	×	○
マイクロ波加熱酸分解/ICP-OES	○	×	○	○
LA/ICP-OES	○	○	○	○

(洗浄前後差あり○、なし×)

4. 結び

本研究では、シリカや酸化カルシウムなどが付着した使用済み酸化チタン系脱硝触媒と、それを洗浄して付着物を除去した触媒の 2 試料を WDXRF、マイクロ波加熱酸分解/ICP-OES 及び LA/ICP-OES を用いて Si、Ca、Al、Fe を測定した。その結果、LA/ICP-OES のみ Si、Ca、Al、Fe すべての元素において付着物量の差を確認できたことから品質評価方法として LA/ICP-OES が適していることがわかった。LA は ICP-OES より高感度に検出できる誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)と組み合わせることが多いが、ICP-MS はスペクトル干渉の影響を受けやすく、また試料マトリックス元素による機器汚染を生じやすいため、ICP-OES で付着物量の差を確認できれば、LA と ICP-OES の組み合わせが適していると考えられる。

文献

- 1) 服部雅典：平成 28 年度火力原子力発電大会論文集，17(2016)
- 2) 株式会社リガク：蛍光 X 線分析の手引き，77(1982)