

迅速溶出試験への簡易セレン分析手法の適用

脱硫排水無排水化固化物の管理強化対策への適用

Application of Easy Selenium Analysis Method to Speedy Dissolution Test

Application to the Management of Solidified Concrete Made by Drying Desulfurization Waste Water

(電力技術研究所 発電G 火力T)

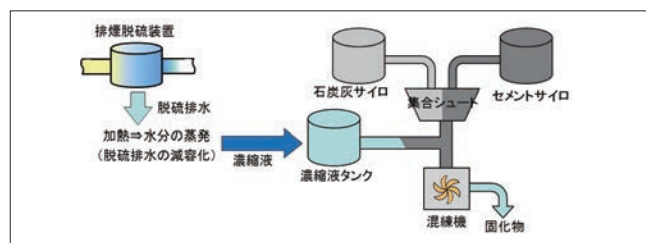
(株) JERA碧南火力発電所4、5号機排煙脱硫装置の排水処理で発生する固化物は、処分時に重金属(セレン)の溶出濃度の基準を遵守する必要がある。溶出濃度の確認は「溶出試験」を実施する必要があるが、長い時間と高い分析技術を必要とする。そこで、当社で開発したセレン濃度の簡易分析方法を溶出試験に適用することを検討した。この結果、通常より大幅に短い時間で簡単に溶出濃度を確認できる方法を開発した。

(Thermal Power Team, Power Generation Group, Electric Power R&D Center)

It is necessary for the solidified concrete made by drying desulfurization waste water in JERA Co., Inc. Hekinan Thermal Power Station not to elute heavy metals (selenium) beyond the standard. Confirmation of the elution concentration usually requires a "dissolution test", but it requires a long time and high analytical techniques. Therefore, in this study, we examined the application of the previously developed easy analysis method for selenium concentration to the dissolution test. As a result, we developed a method that can confirm the elution concentration in a much shorter time than before.

1 脱硫排水無排水化固化物と溶出試験について

排ガス中に含まれるSO_x(硫黄酸化物)を除去するため排煙脱硫装置を設置し、石灰石スラリを排ガス中のSO_xと接触させ、石こうにして回収している。排煙脱硫装置では多量の水を使用しており、特に碧南火力発電所4、5号機では排水を加熱濃縮、減容化した上でセメントと石灰灰を混合し、固化物を作製、碧南火力発電所構内の灰捨地等に埋め立て処分している(第1図)。



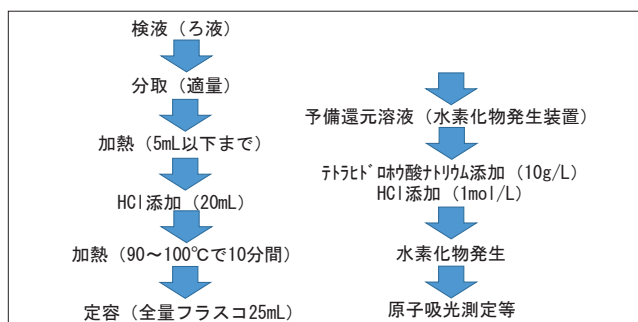
第1図 脱硫排水の固化設備の概要

固化物を埋め立て処分する際には固化物から溶出する重金属(セレン)の濃度が基準値(0.3mg/L)以下である必要がある。固化物からの溶出を確認する方法として「溶出試験(以下、公定法)」(産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 環境庁告示13号)がある。公定法の手順ならびに溶液に含有するセレン濃度の測定方法を以下に示す。

- ① 固化物を粉碎後、偏在が発生しないように十分に混合する。固化物50gを採取する。
- ② 1Lプラボトルに純水500mLと固化物50gを入れ、振とう器にセットする。
- ③ 6時間振とう後、速やかにろ過する。(場合により遠心分離を実施)
- ④ ろ液(検液)を採取する。
- ⑤ ろ液中に含まれるセレン濃度を測定(第2図)

公定法では、原子吸光分析装置(水素化物発生装置付属)を保有していない碧南火力発電所構内での測定は難

しく、サンプルを分析会社まで輸送し、測定する必要がある。また、輸送だけでなく、溶出工程、分析工程を含めると測定に約1.5~2.5日程度を要することや高度な分析技術を必要とすることなどの課題がある。



第2図 溶液中に含有するセレンの分析手順

2 セレンの簡易分析方法について

技術開発ニュース156号(2017年2月発行)にて、濃縮液中に含有するセレン濃度を簡易に分析する方法を紹介した。本測定方法は、携帯型蛍光X線分析装置(第3図)を用いること

で、短時間(数分程度)、簡易(ろ紙に測定する溶液を含浸させるだけ)、誰でも簡単に(ボタン一つを押すだけ)測定できる特徴を有している。



第3図 携帯型蛍光X線分析装置

しかし、本測定方法ではセレン濃度が1mg/L未満の低濃度の場合は携帯型蛍光X線分析装置の検出下限以下と

なり測定できない。このため、溶出基準値 (0.3mg/L) を検出することは原理的に不可能である。

3 低濃度セレンの測定を可能にする技術

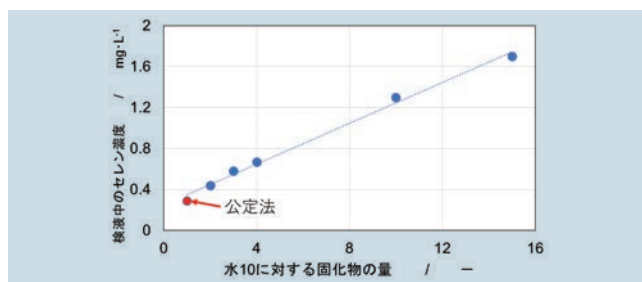
低濃度セレンを評価する必要がある溶出試験へ簡易分析方法を適用するためには公定法の結果との相関関係を把握したうえで、

- ①検液を濃縮し、測定時のセレン濃度を上げる。
- ②検液そのもののセレン濃度を上げる。

2種類の方法がある。

「①検液を濃縮し、測定時のセレン濃度を上げる」ためには通常、長時間の加熱濃縮が必要である。そこで、マイクロ波加熱 (簡易的に市販電子レンジ) を使用し、短時間で加熱濃縮する方法の検討を行った。この結果、マイクロ波加熱では約4～5倍程度の濃縮が可能であることが判明した。しかし、約4～5倍程度の濃縮では溶出基準値 (0.3mg/L) を1～2mg/L程度で判定することとなるため、簡易分析方法の検出下限値を考慮するとまだ不十分である。

そこで、更に、「②検液そのもののセレン濃度を上げる。」ことを検討した。検液中のセレン濃度を上げるためには、公定法では溶出工程時に固化物/水=1/10となっているが、固化物と水の割合について固化物の割合を増やすことで、検液中に含まれるセレン濃度を高めることができると考えられる。そこで、固化物/水の値を変化させた時の検液のセレン濃度の関係を第4図に示す。この結果、検液中のセレン濃度と固化物量の関係は比例関係にあることから、固化物/水=15/10とすると公定法と比較して約6倍弱まで検液中のセレン濃度を高めることが可能であることが判明した。



第4図 溶出試験時の固化物量と検液中のセレン濃度の関係

以上の結果、マイクロ波加熱による濃縮と固化物/水の値を変えることで、簡易セレン分析方法での判別が容易となる濃度までセレン濃度を高めることが可能であることが判明した。

4 迅速溶出試験への適用

本研究で開発した簡易セレン分析方法を用いた迅速溶

出試験方法の手順を以下に示す。

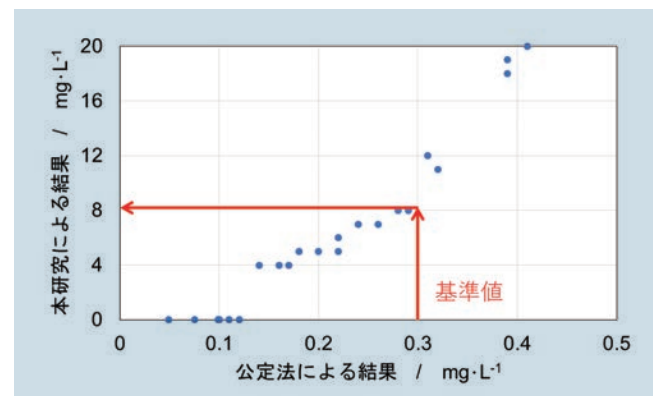
<溶出工程>

- ①固化物を粉碎後、偏在が発生しないように十分に混合する。固化物300gを採取する。
- ②1Lプラボトルに純水200mLと固化物300gを入れ、振とう器にセットする。
- ③6時間振とう後、速やかにろ過する。(場合により遠心分離を実施)
- ④ろ液 (検液) を採取する。

<分析工程>

- ⑤ろ紙を検液に浸漬させる。
- ⑥浸漬したろ紙を電子レンジに入れ、加熱濃縮を行う。
- ⑦携帯型蛍光X線分析装置に加熱濃縮後のろ紙を設置する。
- ⑧分析 (開始ボタンを押下のみで測定可)。

本研究による簡易セレン分析方法を用いた迅速溶出試験方法で測定した結果と公定法による溶出試験結果との関係を第5図に示す。



第5図 公定法との比較

溶出規制値 (0.3mg/L) と本研究による結果は明確な相関関係があり、溶出規制値を順守するためには、本研究による結果で8mg/L以下であれば良いことが判明した (実際の運用では裕度を考慮する必要がある)。簡易セレン分析を用いることで、溶出試験に要する時間を約1日短縮することができることが判明した。

5 まとめ

- 当社が開発した携帯型蛍光X線分析装置を用いた溶液中のセレン濃度簡易測定方法を溶出試験に適用することができ、溶出試験の時間を大幅な時間短縮することができた。また、煩雑な前処理を必要としないことから発電所での実施が可能となった。
- 簡易に溶出基準値を満たしていることが判定することが可能となることにより、公定法による測定を補う簡易測定が可能となり、固化物の品質向上に貢献することができた。



執筆者 / 服部雅典