

携帯型蛍光X線分析装置を用いた水中セレン濃度の簡易分析方法の開発 石炭火力発電所排煙脱硫装置の運転・管理に必要なセレン濃度の測定を簡単に

Application of Portable X-ray Fluorescence Analyzer to Measure Selenium Concentration in Water Simple Selenium Concentration Measurement for Operation of Coal-Fired Power Plant De-SOx Equipment

(電力技術研究所 機械グループ)

石炭火力発電所の排煙脱硫装置では、水に含有するセレン濃度を把握し、運転・管理している。このため、当社では、過去から携帯型蛍光X線分析装置を用いてセレン濃度を簡単に測定する方法の開発に取り組んできた。本報告では多種多様な水に対して、性状に応じて必要となる前処理方法等、当社で開発した測定方法について紹介する。

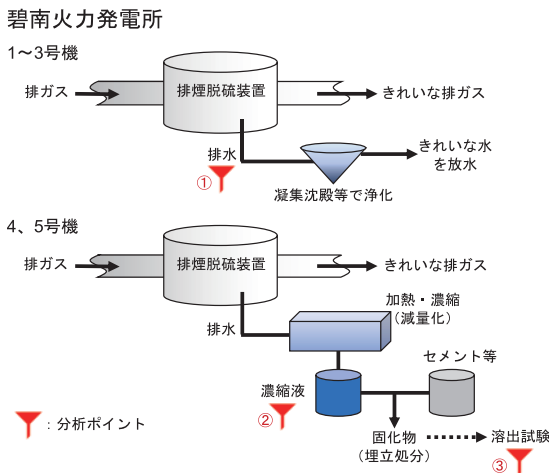
(Mechanical Engineering Group, Electric Power Research and Mechanical Engineering Group, Electric Power Research and Development Center)

In the De-SOx equipment of a coal-fired power plant, the selenium concentration contained in water is measured, and controlled. Therefore, our company has developed a method for simple selenium concentration measurement using a portable X-ray fluorescence analyzer. In this report, we introduce the methods such as pretreatment methods that are necessary for various properties of water.

1 排煙脱硫装置・排水とセレン分析

石炭火力発電所では、燃焼時に発生するSOx(硫酸化合物)を除去するために排煙脱硫装置を設置しており、本装置を運転・管理するために、様々な排水に含まれるセレン濃度を測定する必要がある。また、排煙脱硫装置にも様々な形式があり、セレン分析が必要な水の種類は多種多様に及ぶ。(株)JERA碧南火力発電所の場合、

- ①：1～3号機脱硫排水
- ②：4、5号機濃縮液
- ③：4、5号機固化物の溶出試験(溶出液)に含まれるセレン濃度の分析が必要である(第1図)。



第1図 石炭火力発電所の排煙脱硫排水の処理方法と分析ポイント(図中①～③)

2 携帯型蛍光X線分析装置によるセレン簡易分析

蛍光X線分析装置は、測定物にX線を照射し物質から発生する各種元素固有の蛍光X線を検出することで、含有する物質の元素濃度を測定できる。特に、本研究で使用した携帯型蛍光X線分析装置(第2図、以下XRFとする。)は、現場での測定ができるように卓上型より小型

軽量化され、簡単な操作で測定が可能である(卓上型と比較すると、測定精度が劣る)。



第2図 携帯型蛍光X線分析装置(XRF)

本研究では、XRF測定が効率的にできるように装置本体をスタンドに取り付け、制御用パソコンで測定、データ収集を行った(装置本体のみの測定も可能)。

既報(技術開発ニュース156号(2017年2月発行))に記述したように、XRFではセレンの定性・定量分析は行えるが、測定対象は金属片のような固体試料であり、本研究のような液体試料の測定は不得手とされている。

3 分析対象の脱硫排水試料の特性と課題

本研究で分析対象とした3種類の試料(第1図中の分析ポイント①～③)について、第1表に特徴を示す。

第1表 分析ポイントの試料とその特徴

分析ポイント	セレン濃度	夾雑物	硫黄分
①	低	少	少
②	高	多	多
③	極低	無	極少

分析ポイント①は、排煙脱硫装置で回収されたセレン分による低濃度セレンが含有しており、脱硫反応時に生成する石膏等の夾雑物が存在する。

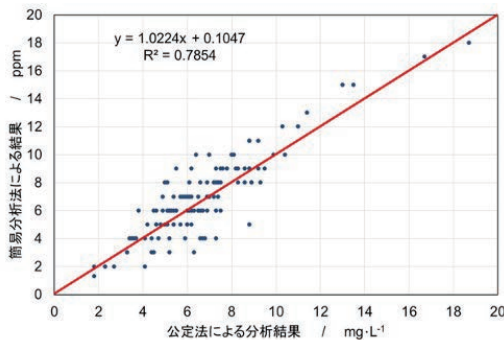
分析ポイント②は、脱硫排水を加熱濃縮したため、セレン濃度、夾雑物、硫黄分がそれぞれ増加する。

分析ポイント③は、濃縮液(分析ポイント②)を無排水処理したときに発生する固化物の埋立処分前に実施

する溶出試験の溶出液（ろ過済み）であるため、セレン濃度、夾雑物、硫黄分は極めて少ない。

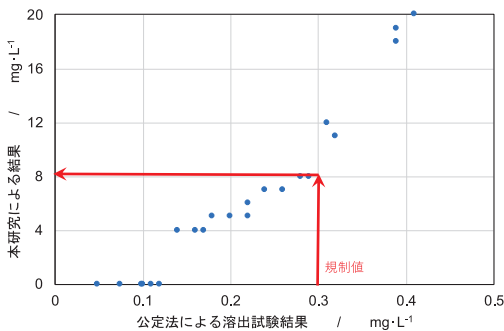
4 各種試料に対応した測定方法について

分析ポイント②は含有するセレン濃度が高いため、XRFが最も適用しやすいと考えられる。適用時の課題は液体試料を適用する方法が必要である点である。そこで、液体試料である濃縮液をフィルタ（ろ紙）に含浸させて測定することで、液体試料の測定が可能であることを見出した（第3図、技術開発ニュース156号参照）。



第3図 濃縮液（分析ポイント②）への適用結果

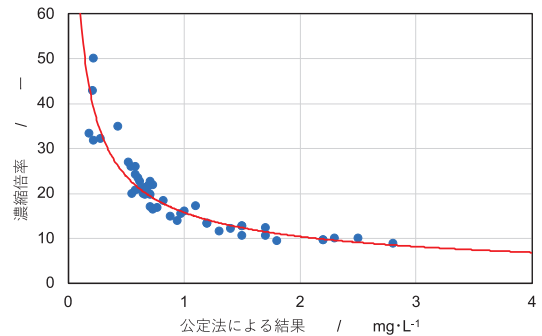
次に、セレン濃度、夾雑物、硫黄分等のいずれも含有量の少ない分析ポイント③では、低いセレン濃度を分析するために前処理を行うことで測定試料中に含まれるセレン濃度を上げて測定し、測定後に換算することでセレン濃度を算出する必要がある。本研究ではセレン濃度の低い溶出液をろ紙に含浸させた後、市販の電子レンジで安定した濃縮倍率で加熱濃縮でき、水に含まれるセレンがXRFで測定後、測定値を濃縮倍率で換算することでセレン濃度が測定できることを見出した（第4図、技術開発ニュース162号参照）。



第4図 溶出液（分析ポイント③）への適用結果

脱硫排水（分析ポイント①）は含有するセレン濃度が低いだけでなく、溶出液と比べると夾雑物や硫黄分が多く含まれている。このため、溶出液と同様に加熱濃縮すると含有する硫黄分とセルロース（ろ紙の主成分）と反応するため適用は難しかった。硫黄分と反応しないガラスフィルターの使用を検討した。ガラスフィルタはろ紙と比較すると、保水能が異なるために含浸枚数、滴下方

法等を再検討する必要があった。特に、ガラスフィルタに変更することで、含まれるセレン濃度（濃縮前）により濃縮倍率が変化することが判明した（第5図）。

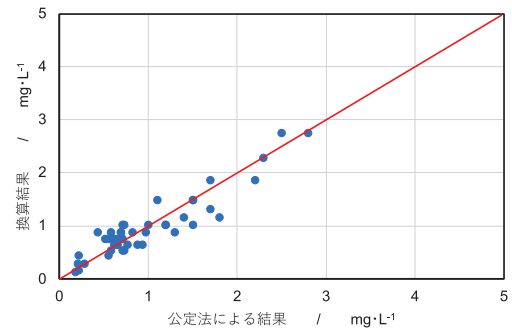


第5図 セレン濃度と濃縮倍率の関係

この関係からXRFの測定結果・濃縮倍率・脱硫排水中のセレン濃度についてそれぞれ関係式で表すことができ、この関係式から以下の手順で測定する事ができる。

- ① XRFの測定結果から濃縮倍率を求める。
- ② XRFの測定結果と濃縮倍率から脱硫排水中のセレン濃度（換算結果）から算出する。

この方法により、脱硫排水に含まれるセレン濃度を簡易に管理する事が可能となった（第6図）。



第6図 脱硫排水（分析ポイント①）への適用結果

以上の結果から石炭火力発電所の運転・管理に必要な水に含有するセレン濃度を簡単に測定することが可能となった。各種サンプルの分析方法を第2表にまとめる。

第2表 各種サンプルの分析方法のまとめ

分析ポイント	前処理	フィルタ	演算処理
①	加熱濃縮	ガラスフィルタ	要
②	なし	ろ紙	不要
③	加熱濃縮	ろ紙	要

5 まとめ

- 分析する水の性状に応じて、前処理、サンプルを含浸させるフィルタ、濃縮加熱条件等を調整する必要があることが判明した。
- 石炭火力発電所の排水中に含まれるセレン濃度を簡易に測定可能なXRFを用いて測定・管理ができるようになった。