

# 産業廃棄物焼却処理施設における洗煙排水中のセレン価数別分析の検討

(正) 大岡幸裕<sup>1)</sup>、(賛) 草野洋平<sup>1)</sup>、(賛) 北沢琢也<sup>1)</sup>、○(賛) 石井光<sup>1)</sup>  
 1) (株)クレハ環境

## 1. はじめに

(株)クレハ環境ウェステックいわきでは、大型の焼却炉が稼働しており塩素・フッ素等のハロゲン含有廃棄物、硫黄含有廃棄物、水銀や重金属含有廃棄物、感染性廃棄物、POPs 廃棄物、PCB 含有廃棄物等多種多様な産業廃棄物の処理を行っている。処理ニーズのある廃棄物の中にはセレン(以下 Se)を含有する Se 化亜鉛廃棄物、石炭由来廃棄物等がある。Se は特定有害物質に指定されているため、焼却処理後の燃え殻や排水等の排出物には、媒体ごとに基準値が設けられ、適切な対策が求められる。中でも排水中における Se はオキシ酸の形態を示し、6 価のセレン酸  $SeO_4^{2-}$ (以下 Se(VI))と 4 価の亜セレン酸  $SeO_3^{2-}$ (以下 Se(IV))で存在する特性を持つ。

Se(VI)は Se(IV)と比較し共沈効果や吸着特性が劣り、処理が難しいと言われているため、排水中の Se を管理するには、その価数を把握する技術が必要となる。当社では誘導結合プラズマ質量分析装置(以下 ICP/MS)で全 Se を測定していたが、価数別の測定には対応できていなかった。現在は焼却炉からの排出物が Se(VI)主体となった場合にも Se の排出基準を満たす対応として、図 1 の①から④に示す焼却前の廃棄物の Se 含有濃度の事前把握と焼却炉への Se 投入量の管理をしている。しかし、特別管理産業廃棄物の判定基準が、燃焼を介さない溶出試験結果を参照していることもあり、廃棄物中の Se 含有濃度の把握が困難となることもある。

本稿は廃棄物焼却施設の概要と Se の挙動について概説すると共に、Se を価数別に把握するために IC-ICP/MS 装置による価数別分析について検討したので報告する。

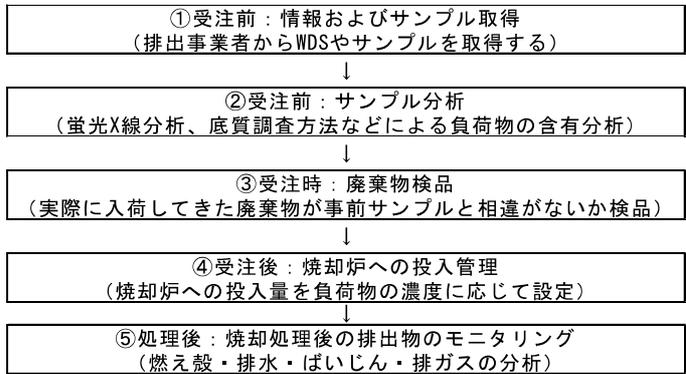


図 1 焼却負荷の管理フロー

## 2. 施設の概要と Se の挙動

当社の焼却施設および排水処理設備の概要を図 2 に示す。処理する廃棄物は 1 次燃焼炉(1,000~1,100℃程度)と 2 次燃焼炉(850~950℃程度)にて、焼却を行っている。燃焼ガスは急冷塔で 80℃程度に急冷し、スクラバーのアルカリ剤による可溶性成分の吸収と電気集塵機による除塵を経て排ガスとして排出している。また、洗煙排水は排水処理設備による重金属類等を沈降後、脱水機により排水とばいじん(脱水汚泥)に分離して排出している。焼却炉での Se 廃棄物焼却時の分配挙動を調査したところ、焼却炉排出物の Se は洗煙排水に約 94%、燃え

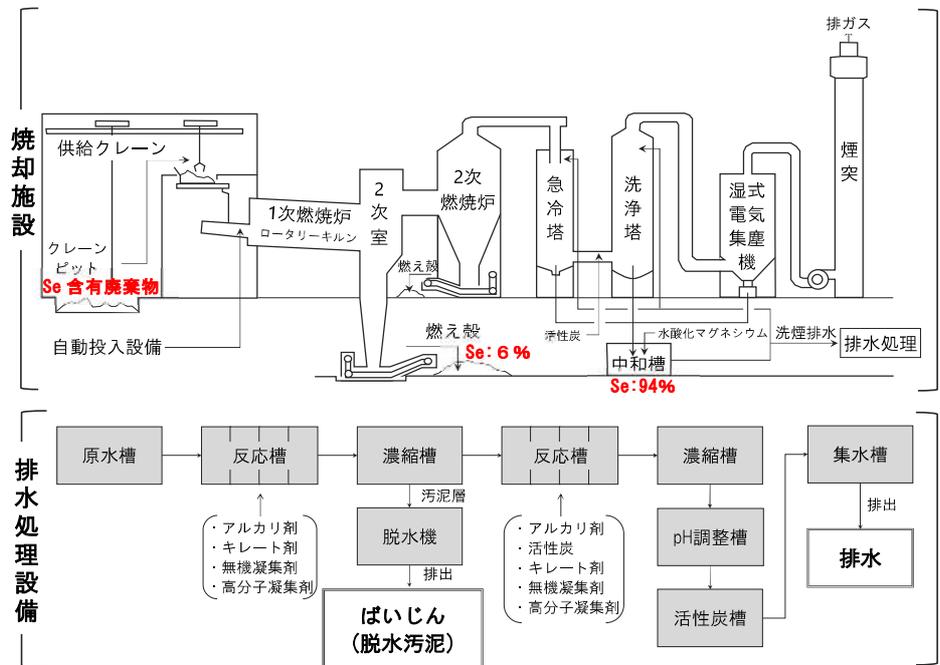


図 2 施設フローと Se 含有廃棄物焼却時の Se 分配傾向

【連絡先】〒974-8232 福島県いわき市錦町四反田 30 番地 (株)クレハ環境 ウェステック企画部 技術課  
 石井光 Tel: 0246-63-1231 FAX: 0246-63-1795 e-mail: hikaru\_ishii@kurekan.co.jp  
 【キーワード】Se、価数別分析、IC-ICP/MS、産業廃棄物処理施設

殻に約6%分配されており、燃焼過程でSeは気相側に移行し、湿式の洗煙過程で排水側へ大部分が移行していくことが分かった。排水処理設備では鉄塩を使用した共沈工程による沈降分離がSeの除去方法として有効であるが、対象となる価数はSe(IV)のみであり、Se(VI)には除去効果が低い。将来的に排水処理によるSe(VI)の除去を目指し検討を進めるべく、まずは排水に含まれるSe濃度を価数別に把握する分析技術の確立が求められた。

### 3. IC-ICP/MS システム概要

排水中のSe分析において、現在の当社ではICP/MSによる全Seの測定を行っており、価数別の測定には対応できていなかった。Seを価数別に測定する方法としては、前段でイオンクロマトグラフ(以下IC)や液体クロマトグラフを接続して価数毎に分離し、後段で分離した価数別の元素分析を行う方法がある。そこで、当社では前段にIC、後段にICP/MSを接続するIC-ICP/MS装置を立ち上げて、Se価数別分析の検討を実施した。今回用いたIC(東ソー製IC2010)とICP/MS(アジレントテクノロジー製7700X)それぞれの測定条件を表1、表2に示す。ICは排水中のF<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等の陰イオン成分測定に使用していたが、共存塩の妨害が少なく検出可能な濃度であればSeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の定量が可能である。溶離液の送液量をICP/MSの廃液排出量に合わせて1.8ml/minから0.8ml/minまで下げた条件を設定し、ICP/MSと接続することにした。ICとICP/MSを接続したIC-ICP/MS装置の外観を図3に示す。

表1 IC測定条件

分析カラム	東ソー-TSKgel Super IC-Anion HS
ガードカラム	東ソー-TSKgel guardcolumn Super IC-A HS
サブレッサーゲル	東ソー-TSKgel suppress IC-A(アニオン用)
溶離液	2.5mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 、3.25mM NaHCO <sub>3</sub>
	アイソクラティック溶離
	送液量 0.8ml/min
サンプル採取量	30μl
カラム温度	40°C

表2 ICP/MS測定条件

RF出力	1550W
サンプリング深さ	8.0mm
キャリアガス流量	1.0L/min
コリジョン・リアクションセル	Se (H <sub>2</sub> )
測定質量数	Se (78)
HMI (ガス希釈)	HMI → Low Matrix (ガス希釈なし)
測定モード	スペクトル → TRA (時間分解分析)
積分時間/質量	Se (0.4sec)

### 4. 価数別Se測定

Se標準試料は、超純水にSe(IV)標準液、Se(VI)標準液をそれぞれ段階的に添加して調整した。Se標準試料のクロマトグラムをみると、Se(IV)とSe(VI)のピークが明確に分離できることを確認した(図4)。検量線の相関係数RはSe(IV)で0.9963、Se(VI)で1.0と良好なことから、定量性に問題ないことが確認できた(図5)。



図3 IC-ICP/MS装置外観

### 5. まとめと今後の展望

本稿では廃棄物焼却施設におけるSe廃棄物焼却時の挙動およびSeの価数別分析手法としてのIC-ICP/MS装置の概要について整理した。Se廃棄物を焼却処理した後の排水中のSeは価数の異なる形態となり、除去機構には違いがあるため、価数別の分離と元素測定が一度に実施可能であるIC-ICP/MS装置を立ち上げ、Seの価数別分析の実用性を検討した。その結果、クロマトグラムによる価数別のSe(IV)とSe(VI)を明確に分離、定量できる手法であることを確認した。本法はヒ素やほう素化合物、六価クロム等の他元素についても価数別測定が可能であると考えられ、更なる廃棄物処理施設の維持管理の向上や排水処理技術の確立に向けた一助となることが期待される。

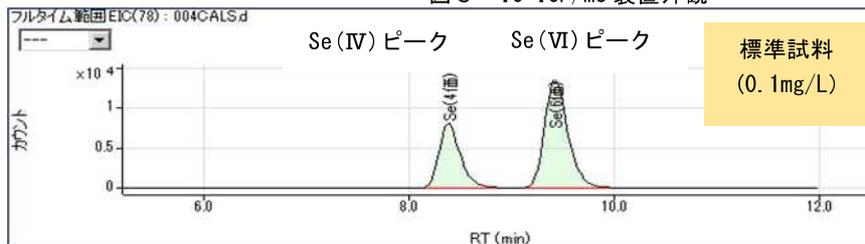


図4 Se(IV)およびSe(VI)標準試料 IC-ICP/MS測定時クロマトグラム

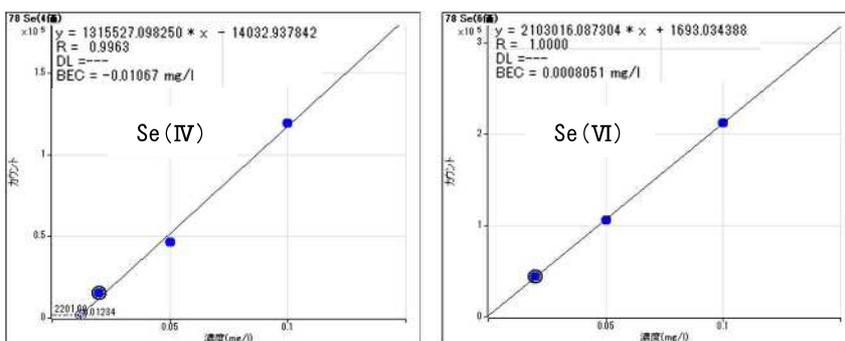


図5 Se(IV)およびSe(VI)標準試料 IC-ICP/MS測定時検量線