

石炭焚火力発電所脱硫プラントにおける液分析

永瀬 成世*

Nagase Shigeyo

石炭焚火力発電所では燃焼排ガスに含まれる硫黄酸化物(SO_x)を処理するため、脱硫設備が設置される。脱硫設備には、アルカリ溶液を排ガスに対して噴霧し、吸収させる湿式脱硫や、吸着剤等を使用する乾式脱硫等があるが、湿式のアルカリスラリーおよびアルカリ溶液を吸収剤とする方法が国内では7割以上を占めており、中でも電気事業用大型ボイラの脱硫プラントでは石灰石石膏法が主流となっている。ここでは、石灰石石膏法脱硫プラントを適正に運用するために必要な液分析について紹介する。

キーワード：脱硫、SO_x、化学分析、火力発電所

1. はじめに

石炭焚火力発電所では、燃焼排ガスに含まれる環境汚染物質を除去するために、様々な設備が設置されている。ボイラから出た排ガスは、窒素酸化物(NO_x)を除去するための脱硝装置、煤塵を除去するための電気集塵装置(EP)等を通った後、硫黄酸化物(SO_x)を除去するため脱硫装置に導かれる。アルカリスラリー法の一つである石灰石石膏法は、アルカリ源として天然に存在する石灰石を微粉碎した石灰石スラリーを利用し、硫黄酸化物を吸収する方法である。

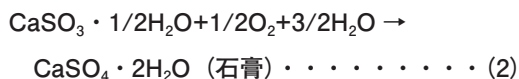
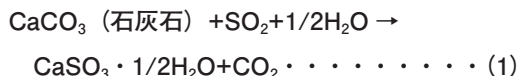
IHIでは石灰石石膏法による排煙脱硫装置を、常陸那珂、敦賀、荅北、興達(台湾)、台中(台湾 写真1)、セラヤ(シンガポール)、マリツァイースト(ブルガリア)等国内外を問わず各所に建設した。脱硫装置の定常的な安定運転、適正な運転条件を維持するために排ガス計測や脱硫吸収

塔スラリー、石膏の分析を行っている。

2. 脱硫装置の概要

2.1 装置および主反応

石灰石石膏法における脱硫方法の概略図を図1に示す。この方法は、排ガスに石灰石を含む石膏スラリーをスプレーし、排ガス中の亜硫酸ガス(SO₂)と反応させる。SO₂は酸性ガスのため、アルカリ性の石灰石スラリーで吸収される。亜硫酸は酸化吸収塔内で空気により酸化され石膏(CaSO₄・2H₂O)となる。これらの主反応式を式(1)、(2)に示す。



* 計測事業部 化学環境部 環境計量士(濃度、騒音・振動関係)、一般計量士

排ガス中には亜硫酸ガスの他に塩化水素やフッ化水素、EPで捕りきれなかったフライアッシュ（主成分：SiO₂、Al₂O₃、微量成分Fe₂O₃、CaO、TiO₂等）も含まれており、主反応のほかに式(3)、(4)に示す反応も起こる。



反応の結果生成した塩化カルシウム（CaCl₂）は溶解度が高いため吸収塔内では溶解し、液側に分配され、フッ化カルシウム（CaF₂）は溶解度が小さいので多くが固形分として吸収塔内に存在する。フライアッシュも一部は溶解するが、二酸化ケイ素（SiO₂）、酸化アルミニウム（Al₂O₃）の多くは不溶性であり、固形分として吸収塔系内に残留し、最終的には石膏中不純物または排水として系外に排出される。

2.2 脱硫装置設置時の試験

通常、脱硫装置設置時には最適な運転条件を確立するために試運転を行う。試運転にあたっては、吸収塔水素イオン濃度指数変化試験、液ガス比変化試験、酸化空気量変化試験、等をボイラ負荷変化と併せて行い適切な条件を見出す。

吸収塔の水素イオン濃度を变化させた際の吸収塔内炭酸カルシウム過剰率、脱硫効率の例を図2

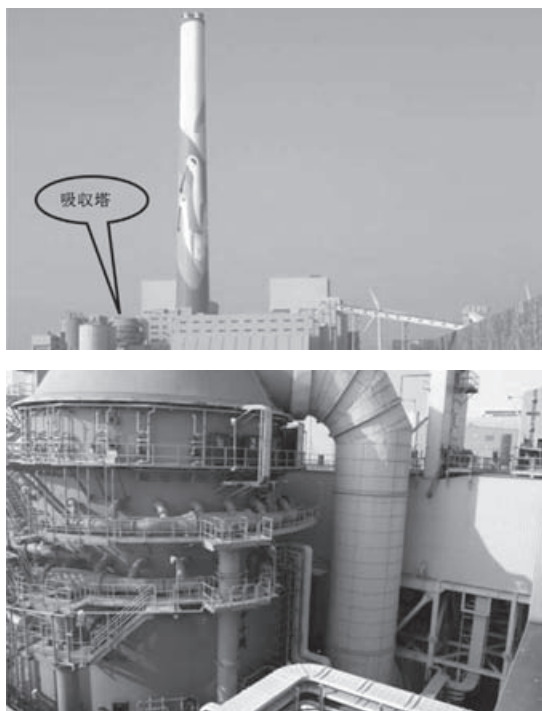


写真1 台中9,10号全景、10号脱硫吸収塔外観

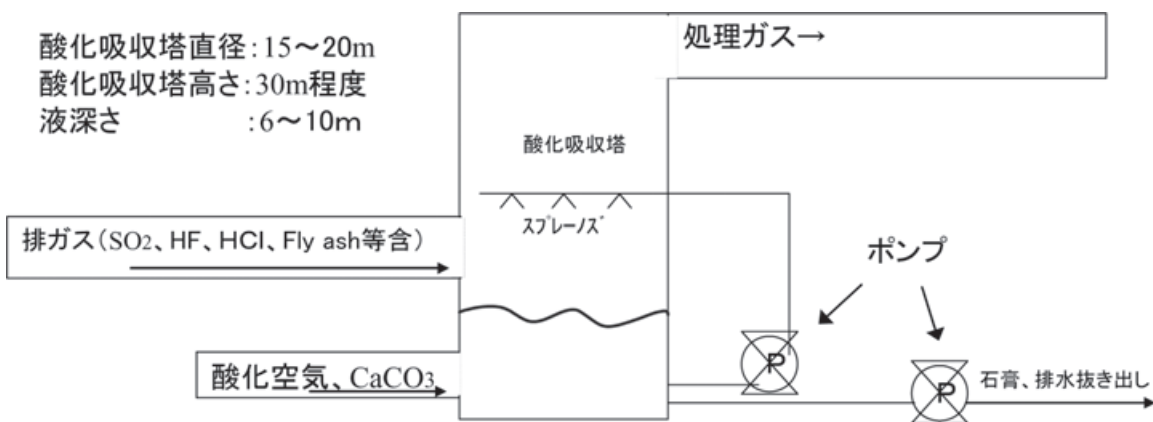


図1 石灰石 - 石膏法湿式脱硫装置概略

表1 吸収塔スラリー通常分析項目及び目標値例

| 項目 | 一般的目標値 | 備考 |
|------------|------------|--|
| 水素イオン濃度指数 | 4～6 | プラントにより異なる。設定値±0.2程度 |
| 比重 | 1.15以下 | 1.12程度で濃度約20%となる。 |
| スラリー濃度 | 50～300g/l | CaSO ₄ ・2H ₂ Oが主成分 |
| 濃度 | 5～25%程度 | |
| 炭酸 | 2000mg/l以下 | 過剰率で1.03程度まで |
| 硫酸 | 180g/l以下 | スラリーの6割弱程度 |
| 亜硫酸 | 100mg/l以下 | 酸化性能が充分であれば100mg/l以下または不検出 |
| 化学的酸素要求量 | 100mg/l以下 | プラントにより異なるが排水処理を考慮すると低い方がよい |
| 二酸化珪素+酸不溶分 | 2000mg/l以下 | 磨耗成分となる。石灰石、フライアッシュ由来 |
| R2O3 | 1000mg/l以下 | 塩酸に溶解するFe、Alの含量 |
| ジチオン酸 | 300mg/l以下 | 亜硫酸酸化の副生成物COD成分となる |
| N-S化合物 | 無い方がよい | 亜硫酸酸化の副生成物COD成分となる |
| 塩化物イオン | 数千mg/l程度 | 炭種により変化する。 |
| 弗素 | | ろ液で分析する場合とスラリーで分析する場合が有る |

$$\text{過剰率} = \frac{\text{SO}_4/96.064 + \text{SO}_3/80.061 + \text{CO}_3/60.008}{\text{SO}_4/96.064 + \text{SO}_3/80.061}$$

表2 石膏通常分析項目及び目標値例

| 項目 | 一般的目標値 | 備考 |
|------------|---------------|---|
| 含水率 | 10%以下 | |
| 塩素 | 100mg/kg以下 | |
| 純度 | 95%以上 | CaSO ₄ ・2H ₂ Oの割合 |
| 炭酸カルシウム | 1.5%以下程度 | 過剰率で1.03以下 |
| 粒径分布 | D50で30～70μm程度 | |
| 二酸化珪素+酸不溶分 | 1%以下 | 磨耗成分となる。石灰石、フライアッシュ由来 |
| R2O3 | 1%以下 | 塩酸に溶解するFe、Alの含量 |
| 弗化カルシウム | 0.5%以下 | |

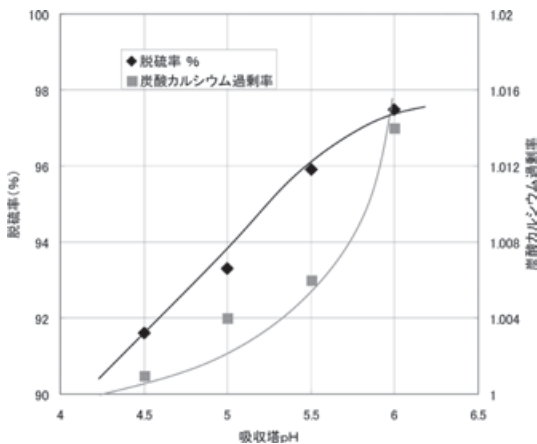


図2 吸収塔 pH と脱硫率 (%) の関係 (一例)

に示す。通常、酸化吸収塔における水素イオン濃度指数は4～6程度であるが、水素イオン濃度指数を下げると脱硫効率が低下し、上げると脱硫効率は上昇するが、pH上昇に伴い炭酸カルシウム過剰率も上昇する。

液ガス比 (L/G) は排ガスに対して、スプレーする液量の割合であり、循環ポンプの運転台数を変えて試験する。排ガスに対しスプレーする液量が多い方が、脱硫効率としては有効であるが、運転コスト、設備費等を考慮し適切な条件を見出す。また、酸化空気量が不足すると、上記反応式 (2)

表3 ハイドロサイクロン供給流量変化時の固形分中炭酸カルシウム (wt%)

| 供給流量 m ³ /H | 減少率 | 炭酸カルシウム率 (wt%) | | |
|---------------------------|------|----------------|---------|---------|
| | | 吸収塔スラリー | アンダーフロー | オーバーフロー |
| 55 | 0.73 | 3.71 | 2.70 | 4.78 |
| 65 | 0.70 | 3.76 | 2.65 | 5.25 |
| 75 | 0.65 | 4.09 | 2.68 | 4.91 |
| 85 | 0.63 | 3.86 | 2.43 | 4.89 |

減少率=アンダーフロー/吸収塔スラリー

が右に進みにくくなり、亜硫酸の酸化不足や、化学的酸素要求量 (COD) 値の上昇の一因となる。

通常運転における一般的な分析項目および、目標値例を表1、2に示す。これらの項目が全て目標値内であることが望ましい。

3. 石膏純度

脱硫過程の最終生成物である石膏は、セメント用や石膏ボードに使用できるため、純度95%以上が保証値となることが多い。しかし、純度の低下が時折見られることがある。純度低下が起きている場合、吸収塔内の石灰石濃度も高くなる場合が多く、原因としては下記の4項目が考えられる。

- ①吸収塔スラリーの水素イオン濃度指数が高い
- ②吸収塔に入る石灰石スラリーの粒径が大きい
- ③活性低下が起きている。
- ④吸収塔スラリーから石膏の分離過程での不良

石膏純度を上げるためには、脱硫性能が満足できる範囲で水素イオン濃度指数を下げる必要がある。吸収塔内の石灰石濃度は、一般に水素イオン濃度指数が低いと少なくなり、高いと多くなると共に脱硫率は向上する。しかし、石膏に含まれる炭酸カルシウム量の増加や、スケーリング等の原因になるため、最適な条件を見出すために運転水素イオン濃度を調整する。また、ポータブル水素イオン濃度指数計と実機指示値とを比較し、水素

イオン濃度指数計周りのトラブルを判断する。

石灰石の粒径については、供給される石灰石スラリーの粒径を分析することにより判断できる。一般に脱硫装置で使用される石灰石の粒径は325メッシュ (44 μm) 以下の割合が90～95wt%以上であり、粒径が大きくなると、SO₂とCaCO₃の固液反応における比表面積が小さくなるため反応が遅くなる。その結果、系内に残存する炭酸カルシウム量が多くなり、石膏を分離した際の炭酸カルシウム過剰率が高くなる。吸収塔へ供給される石灰石の粒径が大きい場合は、石灰石粉砕ミル、石灰石スラリーハイドロサイクロンの調整前後で粒径の比較をして判断する。

活性低下は系内のフッ素やアルミニウム等の不純物が炭カル粒子表面の反応を阻害することによ

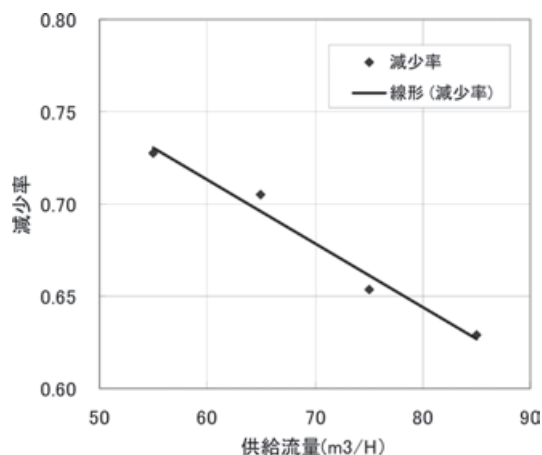


図3 ハイドロサイクロン供給流量 (m³/H) と減少率の関係例

り生ずる。運転上の現象としては、石灰石を投入しても水素イオン濃度指数の上昇が鈍い、水素イオン濃度指数は低いが未反応炭酸カルシウムが多い等の現象がみられる。これらのトラブルには、水酸化ナトリウムを系内に投入し、ナトリウム濃度を一定値以上に維持することで対処している。

吸収塔スラリーからの石膏の分離過程におけるハイドロサイクロンの問題については、流量等の調整を行い、調整前後で固形分中の炭酸カルシウムの割合を分析し判断する。表3、図3に示すように供給流量を上げた方が吸収塔内の固形分炭酸カルシウム濃度に対し、アンダーフローの炭酸カルシウム濃度が低下しており分離性能としては良くなる例がある。

ハイドロサイクロンとは、吸収塔スラリー中で石膏が石灰石に比べ粒径が大きいことを利用し、結果吸収塔内の石膏を濃縮分離するための設備である。

しかしながら、上記の様々な問題が複合して石膏純度の低下を引き起こしていることもあるため、総合的に判断する必要がある。

4. 排水性状

吸収塔から抜き出した排水は、排水処理装置を通して処理され放流されるため、設計段階で吸収塔排水性状の計画値を設けている。一例として化学的酸素要求量値(COD)を挙げると、吸収塔から排水処理装置へ入る排水が計画値を上回ると排水処理装置での処理が困難になり、その結果、放流口の化学的酸素要求量値が上昇し問題となる。原因としては、主に下記の3項目が考えられる。

- ①吸収塔内酸化不足
- ②COD物質の系内生成
- ③系外由来のCOD値の上昇

吸収塔内酸化不足の場合の対策としては、酸化空気量を増やすことで対処する。

COD物質の系内生成については、COD成分となる亜硫酸、ジチオン酸、N-S化合物、有機炭素等を分析し原因を究明する。ジチオン酸($S_2O_6^{2-}$)は亜硫酸が酸化される過程で生成し、通常高くても数百mg/l程度であるが、石灰石に含まれるマンガン濃度、排ガス亜硫酸、酸化還元電位(ORP)が高いときには数千mg/lまで上昇することがある。これはマンガンを二酸化マンガンとして存在し、還元剤として、亜硫酸が存在するため、式(5)によりジチオン酸が生成上昇すると考えられる。



ジチオン酸10,000mg/lはCOD(Mn)で200～300mg/lに相当し、難処理性のためしばしば問題となることがある。

また、石灰石を粉で購入しているプラントの場合は、石灰石に含まれる添加剤が化学的酸素要求量上昇の原因となることがある。これは石灰石を粉砕する際に粉砕助剤として有機性の物質を添加することがあるため購入する石灰石粉末の製造情報、石灰石に含まれるCOD成分の量には注意が必要である。

5. 分析上の注意点

5.1 試料採取

化学分析を行う場合、試料を採取することになるが、吸収塔スラリー、石膏等膨大な量の中から極く一部を採取して化学分析を行い、プラント全体の運転を評価し判断することになる。試料採取時には試料の偏在、プラントの運転状態に注意し、できる限り代表的な試料を採取しなければならない。石膏排出系などは連続運転でないことがあり、

運転開始直後や、停止直前の採取は避けるべきである。

また、吸収塔スラリーを分析する場合は、水素イオン濃度指数、酸化還元電位は採取と同時に測定する必要がある。これは吸収塔内には常に石灰石が残存しているため、ほんの数分で値が変化してしまうためである。また、亜硫酸の分析も試料を保存できないため、速やかに測定しなければならない。

5.2 分析方法

いくつかの石膏分析に係わる規格の主要分析項目の比較を表4に示す。海外のプラントではJIS法以外の分析方法を併用する場合があります、それぞれ項目によっては分析方法が異なる。例えば、石膏純度はJIS-R9101（セッコウの化学分析方法）には記載がないため、通常硫酸（SO₄）を塩化バリウム重量法により定量し、分子量から硫酸カルシウム2水和物へ換算している。しかしASTM-C471（セッコウの化学分析）には結晶水を測定し、分子量換算により純度へ換算するとの記載がある。更にドイツ大規模発電所技術協会発行のVGB-M701では結晶水の測定結果より算出する方法の他、塩化バリウム重量法により硫酸を定量し換算する方法、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）

滴定によりカルシウムを定量し換算する方法が記載され、付属として石膏を酸溶解後、塩化バリウム溶液を加え全ての硫酸イオンを硫酸バリウムとした後、残存するバリウムを原子吸光度法で測定する方法等様々な方法が記載されている。

規格では基本的な操作しか書かれていない場合があり、硫酸の分析から算出した純度が98%程度の石膏でも、結晶水法から換算して得られた石膏の純度は90%を下回ることがある。これは結晶水を加熱脱水した後の冷却（デシケーター内）中に結晶水が戻るためである。結晶水の定量は石膏が加熱により式(6)に従い半水石膏を経て無水石膏になる反応を利用したものであり、各規格で加熱温度は異なるものの何れの温度でも無水石膏へと変化する。結晶水を測定する上で注意しなければならない点は冷却過程であり、サンプル容器の機密性が悪いとデシケーター内にも係わらず僅かに水が戻りその結果、純度が低値となる。そのため乾燥機から取り出す前に蓋をして気密性を保った状態で冷却することが重要である。

冷却過程に注意して分析を行えば、結晶水から純度を算出した場合と硫酸の分析から算出した場合とでは根本的な方法が異なるが、硫酸の分析から算出した場合とほぼ同じ値となる。

表4 石膏分析に係わる規格

| | JIS-R9101 | ASTM-C471M-01 | VGB-M701e |
|-------|--------------------------|-----------------------------|--|
| 水分 | 45°C加熱減量 | 45°C加熱減量 | 40~45°C加熱減量 |
| 化合水 | 250°C加熱減量 | 215°C~230°C加熱減量 | 360°C加熱減量 |
| 純度 | 無し | 結晶水法 | 結晶水法 BaCl ₂ 重量法 EDTA滴定法 |
| 硫酸 | BaCl ₂ 重量法 | BaCl ₂ 重量法 | BaCl ₂ 重量法 |
| 亜硫酸 | ヨウ素滴定法 | — | ヨウ素滴定法 |
| 炭酸 | 蒸留-中和滴定法 | 酸追い出しアスカイト吸収法 | 中和滴定法 |
| カルシウム | EDTA滴定法 過マンガン酸カリウム滴定法 | 過マンガン酸カリウム滴定法 | EDTA滴定法 |
| 塩素 | 水抽出-硝酸銀滴定 水抽出-イオン電極 | 温水抽出-硝酸銀滴定 温水抽出-クーロメトリー法 | 温水抽出-吸光光度法 |

表 5 排水の SS 分析結果

| | 単位 | 排水A | 排水B |
|-------------|------|------|------|
| 水洗無し 45℃乾燥 | mg/l | 5190 | 5830 |
| 水洗有り45℃乾燥 | mg/l | 2350 | 3180 |
| 水洗無し107℃乾燥 | mg/l | 4690 | 5310 |
| 水洗有り 107℃乾燥 | mg/l | 2180 | 2940 |

CaSO₄・2H₂O (石膏) →

CaSO₄・1/2H₂O (半水石膏) →

CaSO₄ (無水石膏)・・・・・・・・・・ (6)

炭酸の分析については、それぞれ異なる方法を用いている。JIS では試料に酸を加え炭酸ガスとして追い出し、炭酸ガスをアルカリ吸収液で吸収し、残存するアルカリを塩酸で滴定し炭酸量を算出している。一方、ASTM-C471 の酸追い出しアスカライト吸収法は、試料に酸を加え炭酸ガスを発生させ炭酸ガスを吸収剤であるアスカライトで吸収し、重量変化より算出する方法である。JIS-R9101 の酸を加え炭酸ガスとして追い出すまでは ASTM に近いが、吸収させる方法はアルカリ吸収液であり、定量方法は中和滴定となり ASTM とは異なる。VGB 規格では試料に過酸化水素を加え亜硫酸を硫酸とし、更に塩酸を過剰に加え、炭酸カルシウムと反応させ、炭酸ガスとして追い出し、過剰分の塩酸を水酸化ナトリウムにより滴定している。ASTM 法では特殊なガラス器具、アスカライトが必要になるので適用したことはないが、VGB 法は簡便であり JIS 法と近い値が得られている。

カルシウムの定量では各方法とも滴定法が採用されている。現地で分析を行う場合は原子吸光度計 (AAS) や ICP 発光分光分析装置 (ICP-AES) 等の設備がないため滴定法を採用するが、持ち帰り後、社内内で対応する場合は ICP-AES により定量している。

塩素の定量については前処理では 3 法とも温水

または水で抽出している。塩化物は吸収塔スラリーのろ液側に溶解しているが、石膏を分離し、水洗しても完全には洗いきれないため僅かに残存することになる。多くの場合は 10 mg/kg 以下の微量で存在しており水溶性のため、水または温水で抽出操作を行うこととなる。抽出後の定量方法は規格により異なるが有意差はない。このほかにも定量法としてはイオンクロマトグラフや、硝酸第二水銀滴定等も適用する場合がある。

COD に関しては国内ではマンガン法を採用するが、海外の場合はクロム法を適用することが多く、クロム法の方が酸化力が強く測定値が高くなる。

懸濁物質 (SS) の分析についても考え方の相違で誤解を招くことがある。吸収塔から排出されるものには石膏と排水があり、当然排水の中にも石膏が含まれており、JIS-K-0102 (工場排水試験方法) による懸濁物質分析法ではガラス繊維フィルター等でろ過後、水洗し、105℃～110℃で乾燥となっており、石膏は 2 g/l 程度溶解するため、水洗時に溶解し低値となる。また、乾燥温度も 100℃以上では一部石膏が半水石膏に変化するため、低値となる。分析結果の一例を表 5 に示す。水洗により水溶性の石膏が溶解し、107℃乾燥により結晶水が失われていることが伺える。このように単純に排水分析として捉えて分析を行うと本来含まれる沈殿量ではなく、非水溶性の懸濁物質となる。そのため、試料に含まれる懸濁物質という意味では、水洗は適切でなく、乾燥温度も結晶水が無くならない温度で乾燥すべきである。

JIS-R9101 には SS 分析方法の記載は無いが乾燥温度は 45℃としている。海外の規格（EPRI-CS-3612）ではアセトン：水=1：1の溶媒で洗浄した後、60℃で乾燥させるとしているが、45℃と60℃の温度差では分析結果に有意差は見られない。

6. まとめ

脱硫プラント建設時には、最適な運転条件を見出すための試運転（排ガス測定や液分析）を行う。各種項目の液分析を行い、運用管理上の判断材料としている。分析結果からは、目標値を外れる原因が推定され、対策を立てることができるため、プラントの健全な運用の一助として液分析は重要な役割を持つ。

プラントでは分析結果を踏まえて、運転条件の

変更、設備の調整を行うことがあるので迅速な分析が要求されることが多く、専門知識だけでなく専門技能も要求される。

参考文献

- ・ 新・公害防止の技術と法規大気編（社）産業環境管理協会
- ・ セッコウの化学分析方法 JIS-R-9101（財）日本規格協会
- ・ Analysis of FGDP Gypsum VGB-M701e ドイツ大規模発電所技術協会
- ・ Standard Test Methods for Chemical Analysis of Gypsum and Gypsum Products ASTM C471M
- ・ EPRI-CS3612 米国電力研究所



計測事業部 化学環境部
環境計量士（濃度、騒音・振
動関係）、一般計量士
永瀬 成世
TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541