

石炭火力発電所における脱硫排水中の COD 量の予測手法

(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 平賀 由起
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 難波 正徳
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 重本 直也

キーワード： 脱硫排水
COD
ヒドロキシルアミン
予測

Key Words : Wastewater from Flue-Gas Desulfurizer
COD
Hydroxylamine
Prediction

Prediction Method of COD amount in Wastewater from Flue-Gas Desulfurizer in Coal-Fired Power Plant

Shikoku Research Institute, Inc., Department of Chemical and Biological Technologies
Yuki Hiraga, Seitoku Namba and Naoya Shigemoto

Abstract

In coal-fired power plants, the COD component contains in wastewater discharged from flue-gas desulfurizer (FGD). TOC and hydroxylamine compounds correspond to indexes of organic and inorganic COD components, respectively. Paying attention to TOC and nitrogen of hydroxylamine compounds (HA-N) in the wastewater, we attempted to predict the change in amount of these components, in order to remove effectively them in wastewater treatment equipment.

By determining TOC and HA-N in the FGD wastewater, the COD amount to enable remove in the wastewater, could be predicted to apply to effective operation of the wastewater treatment equipment. When the wastewater treatment equipment possessed a biological process, the COD amount removed and non-removed by the biological process could be well predicted using TOC and HA-N, respectively.

1. はじめに

石炭火力発電所では所内で発生する様々な排水を総合排水処理装置にて適切な処理を行うことによって、水質汚濁防止法などで定められている排水基準を満たした後、所外に排出している。代表的な排水は、定常排水として脱硫装置排水、補給水・復水脱塩装置排水、生活排水など、非定常排水としては様々な機器の洗浄排水などがあげられる。これらの排水は総合排水処理装置の処理工程に応じて送液され、排水基準を満たすために、懸濁物質、重金属、窒素分、COD（化学的酸素要求量、chemical oxygen demand）などの低減や pH 調整が行われている。このうち COD は一般的に排水の汚れ具合を表す指標として知られているが、COD は特定の物質を示しているのではなく、主に排水中の有機物濃度の指標であり、それを酸化するために必要な酸素量でもって表している。

石炭火力発電所には排ガス中の硫黄酸化物を低減するための排煙脱硫装置が設置されている。排煙脱硫装置には乾式と湿式方式があるが、湿式の脱硫装置から発生する排水には COD に影響を及ぼす成分が含まれる場合がある。これらの COD に影響を及ぼす成分が異なると、総合排水処理装置での COD の低減方法が異なる。そこで、脱硫排水中の COD に影響を及ぼす成分や濃度の違い等から、総合排水処理装置にて低減できる量が予測できれば、さらに効率的な排水処理が行えるため、予測手法の開発が求められている。本研究では、脱硫装置から発生する排水中の特定成分に着目することにより、総合排水処理装置での COD 変動量の予測可能性を検討した。

2. 石炭火力発電所の脱硫排水と COD

2.1 脱硫排水と燃焼ガス

石炭火力発電所では燃料の石炭をボイラで燃焼させているが、ボイラでの燃焼状態の違いにより、排ガスに含まれる成分が異なる。図 1 に石炭燃焼時の燃焼ガスの流れと脱硫排水を示した。ボイラを出た燃焼ガスは脱硝装置、電気集じん器 (EP) で処理された後、湿式の脱硫装置では吸収液と接触するため、ガス中の水に溶解しやすい成分は吸収液に移行する。脱硫吸収液スラリーから石膏を回収した後の溶液の多くは脱硫吸収塔に返送

しているが、一部は脱硫排水として総合排水処理装置に移送され、排水処理が行われている。従来の総合排水処理装置では凝集沈澱処理、生物処理、イオン交換樹脂または活性炭による吸着処理、pH 調整などが行われているが、発電所によって採用している処理方法が異なっている。脱硫排水中のジチオン酸由来 COD はイオン交換樹脂による吸着処理、有機物由来 COD は活性炭による吸着処理、N-S(Nitrogen-Sulfur)化合物などの難分解性 COD は加水分解や酸化分解等による処理が採用されている¹⁾。

脱硫排水に存在する COD 原因物質は、石炭の燃焼によって発生したガスの成分の中で水に溶けやすく、溶液内で還元性を有したものである。石炭に含まれる炭素分は完全燃焼できれば二酸化炭素(CO₂)になるが、不完全燃焼の場合には一酸化炭素(CO)の他に燃え残った炭化水素(-C-C-)、アルデヒド(R-CHO)、ケトン(R-C(=O)-R')等の有機化合物が燃焼ガス中に微量存在する。また、石炭中の硫黄分は硫黄酸化物(SO_x)として SO₂, SO₃ 等、窒素分は窒素酸化物(NO_x)として NO, NO₂ 等、よう素はよう素として、それぞれ燃焼ガス中に移行している。燃焼ガス中の様々な成分および濃度等の違いが、脱硫排水中の COD に影響を与える原因物質の違いに繋がると考えられる。

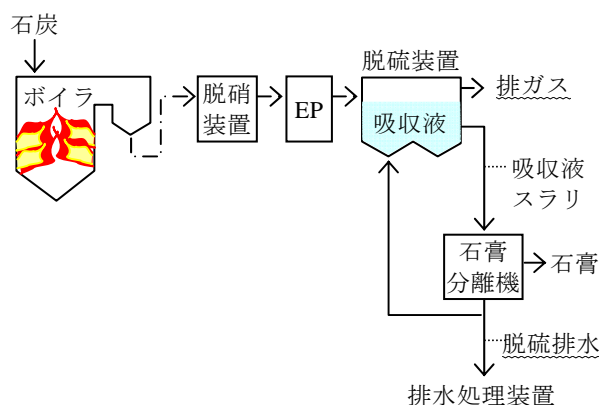


図1 石炭燃焼時の燃焼ガスの流れと脱硫排水

2.2 脱硫排水中の COD 成分

脱硫排水中の COD に影響を及ぼす成分を調べるために、排水の実態調査を行った結果、有機物由来の COD と無機物由来の COD に大別できると推察される。

(1) 有機物由来の COD

一般的に排水中の有機物が増加すると COD 濃度も上昇することが知られている。これまでの調査において、炭化水素やアルデヒドなどの有機物が脱硫排水から検出された場合もあり、その時の燃焼系データと併せて検討を行った結果、2.1 で述べたように石炭が不完全燃焼した際には、燃え残った有機物が燃焼ガス中から脱硫排水に移行していると推察された。石炭の銘柄や燃焼状態等の違いによって発生する有機物は様々であった。

(2) 無機物由来の COD

無機物由来の COD の影響因子として、ジチオン酸、N-S 化合物であるヒドロキシルアミン態化合物、亜硝酸、ヨウ素などの様々な成分があげられる。これらの無機物は還元性物質で自発的に排水中の酸素を消費して、より安定な物質に変換されるため、COD 成分となりうる。これまでの調査で石炭火力発電所での無機物由来 COD はヒドロキシルアミン態化合物による影響があると推察された。ヒドロキシルアミン態化合物にはヒドロキシルアミンの他に 5 種の化合物が知られており、中性からアルカリ性の脱硫排水の処理工程ではヒドロキシルアミントリスルホン酸 (HATS, $O_3SON(SO_3)_{2^{3-}}$) やヒドロキシルアミン-N, N-ジスルホン酸 (HADS, $HON(SO_3)_{2^{2-}}$) が残存すると予想されている²⁾。

3. COD 成分の分析方法

3.1 有機物由来 COD の指標および測定方法

石炭の銘柄や燃焼状態等の違いによって発生する有機物は様々であり、化合物の違いによって COD に及ぼす影響の度合いは異なるが、排水管理を行うための日常管理では、それぞれの化合物の定性・定量分析を行うことは困難であると考えた。有機物は炭素によって構成されていることから、これらの有機物中の炭素を測定する全有機体炭素 (TOC) を測定すれば有機物による影響を表せると考え、TOC を有機物由来 COD の指標とした。

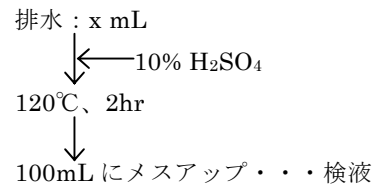
排水中 TOC の測定では、採取した排水を 0.45 μm の PTFE 製のフィルターでろ過を行った後、TOC 計 (TNC-6000、東レエンジニアリング (株) 製) を用いて測定を行った。

3.2 無機物由来 COD の指標および測定方法

無機物由来 COD としてヒドロキシルアミン態化合物による影響があると推察されたが、ヒドロキシルアミン態化合物を個別に分析することは困難であったため、これらの化合物中の窒素に着目し、ヒドロキシルアミン態窒素 (HA-N) を無機物由来の COD の影響を表す指標にすることを考えた。

排水中のヒドロキシルアミン態窒素の分析方法について報告例³⁾はあるが、さらに日常管理で分析が行いやすい手法を目指し、従来の分析方法^{3, 4)}を改良した図 2 の方法にて定量を行った。この方法は、ヒドロキシルアミン態化合物を加水分解にてヒドロキシルアミンにした後、ヒドロキシルアミンをヨウ素で亜硝酸イオン (NO_2^-) にし、標準添加法にて定量を行う手法である。

[ヒドロキシルアミン態化合物を加水分解にてヒドロキシルアミンとする]



[ヒドロキシルアミンをヨウ素で NO_2^- にして定量]

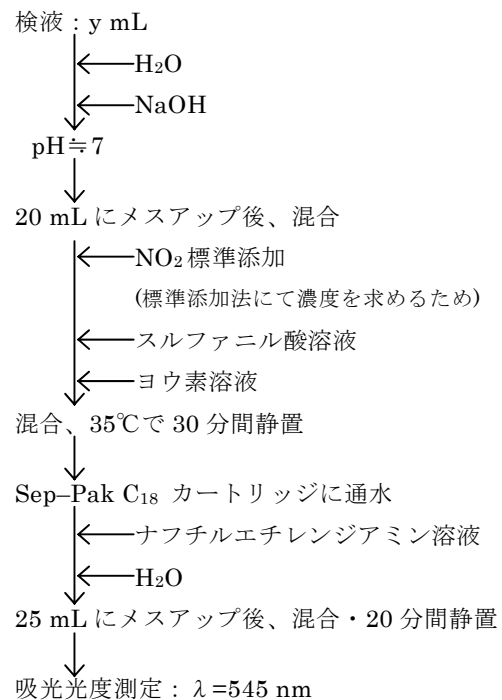


図 2 ヒドロキシルアミン態化合物の定量分析

4. 排水処理工程での COD 推移と予測手法

4.1 排水処理工程での COD 推移

石炭火力発電所にて発生している排水の COD に関する実態調査は、湿式石灰石-石膏法の脱硫装置を有する発電所の排水について行った。図 3 に示したように、脱硫排水は総合排水処理装置に移送された後、凝集沈澱処理、生物処理などの工程を経て放流されている。実態調査では脱硫排水、生物処理入口・出口排水の 3 カ所について検討を行った。

各排水での COD 日量の経時変化を図 4 に示した。脱硫排水中の COD 日量が高い場合、生物処理出口排水では COD 日量が 5 kg/日よりも低い値を示す場合が多く、排水処理工程で大幅に COD が低減できていることは明らかである。この場合、脱硫排水中の COD は生物処理工程までに低下する分もあるが、多くは COD が残存した状態で生物処理装置に流入し、生物処理工程にて COD の低減が行われている。一方、経過日数が 0-50 日までのように脱硫排水の COD 日量が高い場合、生物処理出口排水の COD 日量との差は小さく、排水処理工程での低減量は小さくなっている。

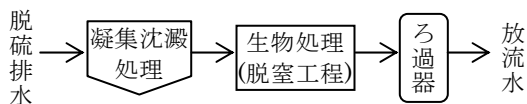


図 3 検討を行った総合排水処理装置の概略フロー

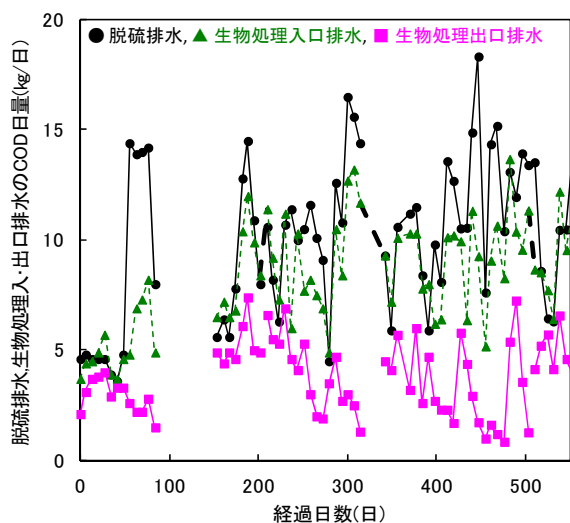


図 4 各排水中の COD 日量の経時変化

4.2 脱硫排水の指標と COD との相関

(1) 脱硫排水の指標

脱硫排水中の COD 日量が高い場合でも生物処理出口排水では低い値を示すが、脱硫排水中の COD 日量が高い場合には排水処理工程での更なる低減効果が小さくなる等、これらの低減効果の違いを明らかにするため、排水成分の違いによる影響について検討を行った。

3.で述べた有機物由来 COD の指標である TOC と無機物由来 COD の指標であるヒドロキシルアミン態窒素(HA-N)に着目し、脱硫排水中のこれらの指標について分析を行い、COD 日量とともに経時変化を図 5 に示した。この結果より、脱硫排水中の COD 日量の増減と TOC 日量の増減は多くの場合、同じ推移傾向を示している。また、脱硫排水中の COD 日量、TOC 日量とともに低下した場合、HA-N は上昇する傾向が見られる。

そこで、脱硫排水中の COD 日量と TOC 日量の相関を図 6、脱硫排水中の HA-N 日量と TOC 日量の相関を図 7 に示した。図 6 より、ばらつきはあるものの TOC 日量が増加すると COD 日量が増加する傾向が得られており、脱硫排水中の COD が上昇する要因の一つとして有機物があげられると推察される。また、脱硫排水中の TOC 日量が低下し、COD 日量が低下してもゼロには達しないことも示しており、低下時における COD 要因は他に存在することを示唆している。図 7 より、脱硫排水中の TOC 日量が低下すると HA-N 日量が増加する傾向が得られ、COD 日量が高い場合には無機物由来による COD が主な原因になることが推察された。

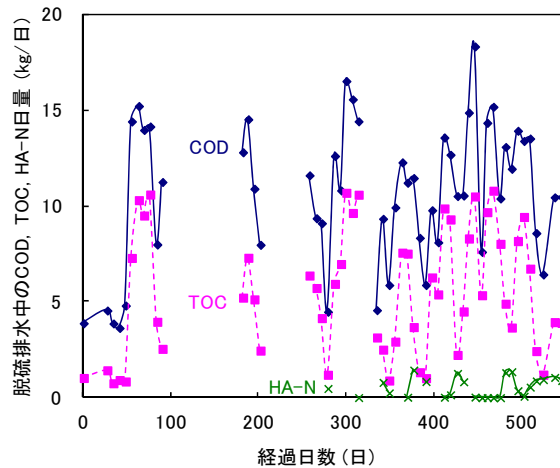


図 5 脱硫排水中の COD および指標の経時変化

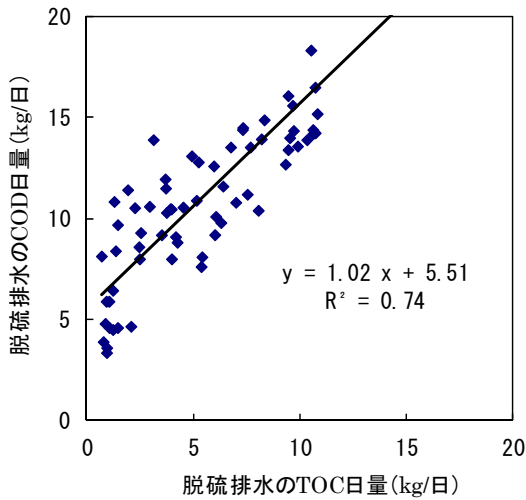


図 6 脱硫排水中の COD 日量と TOC 日量の関係

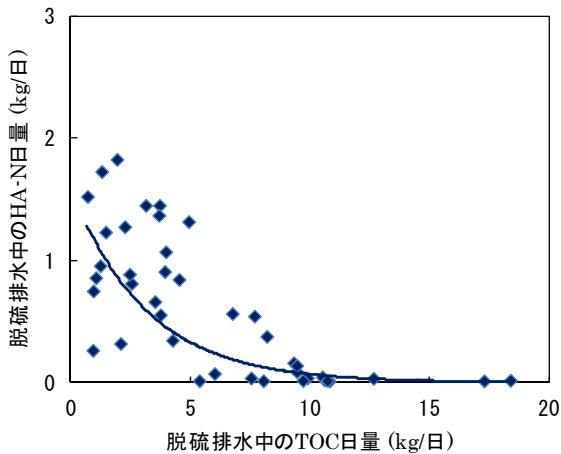


図 7 脱硫排水中の HA-N 日量と TOC 日量の関係

(2) 脱硫排水中の指標と排水処理工程での COD 日量との相関

排水を採取した発電所の総合排水処理設備には生物処理工程があり、4.1 で述べたように、脱硫排水で COD が高い値を示しても生物処理工程の出口で低下している場合、または脱硫排水で COD が低い値を示していても生物処理出口まで COD はほとんど低下していない場合などを確認している。一般的に、生物処理では微生物が有機物を消費することから、有機物由来の COD が低減できることが知られており、脱硫排水中の有機物由来も生物処理工程で低減できていると考えられた。そこで、脱硫排水中の TOC および HA-N の違いによって生物処理工程で低減できた COD 日量または生物処理後に残存した COD 日量との相関を調べた。

生物処理で低減できた COD 日量と脱硫排水の TOC 日量の相関を図 8、生物処理出口で残存した COD 日量と脱硫排水中 HA-N 日量の相関を図 9 に示した。これらの結果より、脱硫排水中の TOC 日量が増加すると生物処理工程で低減できた COD 日量が増加し、脱硫排水中の HA-N 日量が増加すると生物処理工程で低減できない COD 日量が増加する傾向が得られ、相関性も良好な結果である。

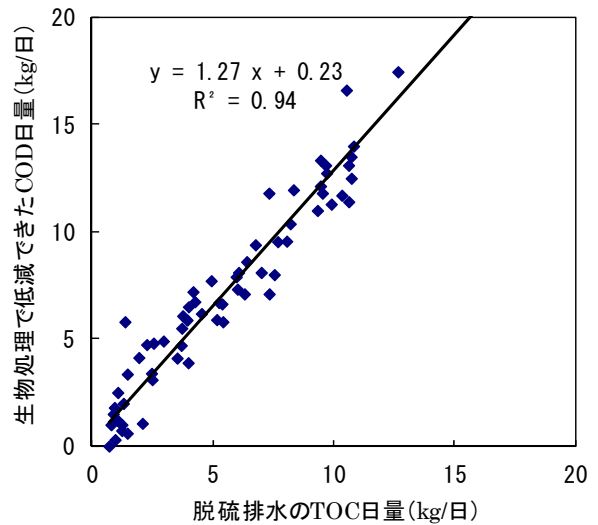


図 8 生物処理工程で低減できた COD 日量と脱硫排水の TOC 日量の相関

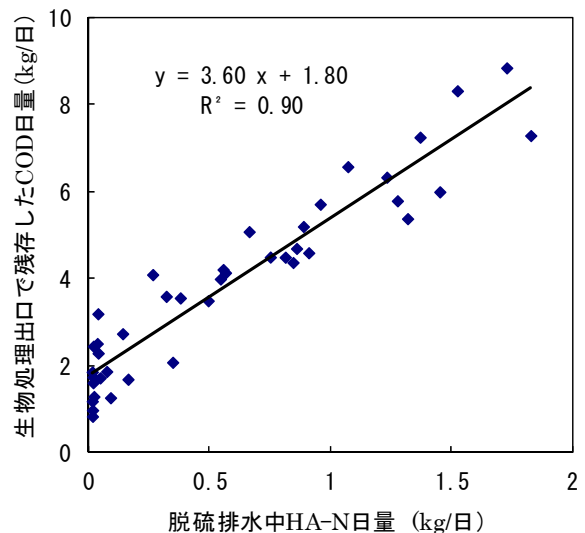


図 9 生物処理出口で残存した COD 日量と脱硫排水の HA-N 日量の相関

4.3 予測手法への活用

4.2 で脱硫排水中の TOC および HA-N に着目

することで、総合排水処理装置の生物工程での COD 低減可能量および残存量を推定できることが分かった。これらの結果より、現在の総合排水処理装置の運転管理項目の中には TOC および HA-N の測定に関する記載はないが、今後、脱硫排水中の TOC および HA-N を定期的に測定すれば排水性状に適した効率的な排水処理が行えると考えられる。

有機物由来の COD は生物処理工程で低減できる以外に、凝集沈澱法や活性炭による吸着法でも低減できる場合がある。また、無機物由来の COD で凝集沈澱法や活性炭吸着などでは低減できない難分解性 COD はイオン交換樹脂による吸着法で低減できる⁹⁾ことが知られている。今回、検討を行った総合排水処理設備には生物処理工程が設置されていたので、低減可能量は TOC、残存量は HA-N から推定できたが、生物処理工程の代わりにイオン交換樹脂が充填された COD 吸着塔が存在すれば低減可能量は HA-N から推定できると考えられる。各発電所の排水処理設備に応じた排水中の指標を活用すれば、COD 低減に関する予測が行えると考えられる。

4. まとめ

石炭火力発電所の湿式脱硫装置から発生する脱硫排水中の COD を総合排水処理装置にて効率的に低減できる量を予測するために、排水処理工程での COD 予測手法の開発が求められている。そこで、COD 予測手法を見出すために、脱硫排水中の特定成分に着目し、総合排水処理装置での COD 変動量に関する検討を行った。

脱硫排水中の TOC および HA-N に着目し、これらを定量すれば、総合排水処理装置で低減できる COD 量を予測することができ、排水処理設備の適切な運用に活用できる可能性を見出した。今後、脱硫排水中の COD の成分の生成に影響を及ぼす石炭及び燃焼・運用条件などの要因を調査し、予測手法への反映および改良を目指す予定である。

【謝辞】

本研究は、四国電力(株)火力本部 火力部より委託を受け実施したもので、ご協力いただいた関係各位に深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 中原敏次, "排水処理技術の歴史(2)", 火力原子力発電, Vol.62, No.12, 978-990 (2011)
- 2) 青田新, 正木浩幸, 大山聖一, "脱硫排水中難処理性 COD 成分としての NS 化合物に関する文献調査-生成機構および処理技術、測定技術-", 電力中央研究所報告 V13301 (2014)
- 3) 横山隆寿, 田中隆, "排煙脱硫装置排水中の窒素化合物(第 2 報)-形態別窒素の分析方法-", 電力中央研究所報告 279071 (1980)
- 4) 福森亮子, 千賀友希子, 奥村稔, 藤永薫, 清家泰, "固体抽出法による環境水中ヒドロキシルアミンの前処理及び前濃縮/吸光度定量法", BUNSEKI KAGAKU, **52**, 747-753 (2003)
- 5) "VIII. 排水処理設備", 火力原子力発電, Vol.53, No.12, 1557-1586 (2002)