

排水中のヒドロキシルアミントリスルホン酸(HATS)の定量分析および除去方法

(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： ヒドロキシルアミントリスルホン酸
脱硫排水
イオン交換樹脂

Key Words : Hydroxylamine-trisulfonic acid
Wastewater from flue-gas desulfurizer
Ion-exchange resin

Quantitative analysis method for hydroxylamine-trisulfonic acid in wastewater and its removal method

Shikoku Research Institute, Inc., Department of Chemical and Biological Technologies

Yuki Hiraga, Seitoku Namba and Naoya Shigemoto

Abstract

To estimate the COD amount in wastewater discharged from flue-gas desulfurizer, we have been studied the determination method of nitrogen compounds in the form of hydroxylamine. In the present study, the quantitative analysis method for hydroxylamine-trisulfonic acid (HATS), which is one species of hydroxylamine, was examined and the removal method of HATS from the wastewater was studied using an ion-exchange resin.

By the analysis method, a standard solution of HATS was determined so that the reliable analytical results were obtained. The HATS which was artificially added to the desulfurizer wastewater could be determined without any interference.

The HATS solution was passed through a Cl-type anion exchange resin, which was used for COD adsorption for the desulfurizer wastewater, and the removal performance was examined. The concentration of HATS in the effluent solution was measured by the above analytical method and was under the detection limit. It demonstrates the efficient removal of HATS from the desulfurizer wastewater using the anion exchange resin.

1. はじめに

火力発電所では運転に伴って発生する様々な排水を総合排水処理装置に移送し、適切な処理を行った後、水質汚濁防止法に定められている排水基準や自治体との協定値などを満たした状態で所外に排出している。火力発電所から発生する排水の一つに湿式の排煙脱硫装置から発生する脱硫排水がある。この排水にはヒドロキシルアミン態化合物が含まれることがあり、化学的酸素要求量(chemical oxygen demand, COD)および窒素濃度を上昇させる原因となる場合がある。

ヒドロキシルアミン態化合物は脱硫装置に供給される燃焼後ガスに含まれる硫黄酸化物(SO_x)と窒素酸化物(NO_x)が脱硫吸収液に溶解し、反応することによって生成していると言われている。青田らの報告¹⁾によると、ヒドロキシルアミン態化合物はヒドロキシルアミンの他に 5 種類の化合物が脱硫排水中で生成する可能性があり、石炭火力発電所から発生した排水中にヒドロキシルアミン態化合物の一つであるヒドロキシルアミントリスルホン酸(Hydroxylamine-trisulfonic acid, HATS)が含まれていることを確認していた。この HATS の分析はイオンペアクロマトグラフィー(分析対象のイオンと反対の電荷を有したイオン性物質を添加してイオンペアを形成させ、クロマトグラフィーで分離を行う)を用いて行われていた。

我々はこれまでに脱硫排水中の COD 量の予測を行うために、ヒドロキシルアミン態化合物に含まれる窒素をヒドロキシルアミン態窒素(HA-N)とし、発電所に設置されている分析機器で定量できる方法として、ヒドロキシルアミン態化合物を加水分解によってヒドロキシルアミンに形態を変え、そのヒドロキシルアミンをヨウ素で亜硝酸イオン(NO₂⁻)にして定量を行う方法を報告²⁾している。これまで、ヒドロキシルアミン態化合物はそれぞれ標準物質として入手することが困難であったため、HA-N の分析手法を個別の成分に対して検証を行えなかったが、今回、一般財団法人 電力中央研究所より HATS の標準物質を入手することができたため、HATS を用いて HA-N の分析手法による定量方法の確認、さらにイオン交換樹脂を用いた HATS の除去確認などについて検討を行った。

2. HATS について

ヒドロキシルアミン態化合物の一つである HATS は、図 1 の生成経路に示したように、脱硫吸収液内で亜硫酸水素イオン(HSO₃⁻)と亜硝酸イオン(NO₂⁻)の反応生成物であるヒドロキシルアミン-N, N-ジスルホン酸(Hydroxylamine-N, N-disulfonic acid, HADS)を経由した後に生成し、脱硫吸収液および脱硫排水が中性からアルカリ性である場合、HATS の加水分解は抑制されるため、他のヒドロキシルアミン態化合物に変化せず、HATS の形態を維持すると考えられている。

HATS は 1 分子の中に 1 個の窒素(N)を持ち、COD および窒素濃度の上昇原因物質となることが知られている。1 mmol/L の HATS での COD_{Mn} 濃度は 33–35 mg/L であるという報告³⁾より、HATS 濃度を HA-N 濃度に換算すると、HATS の COD_{Mn} 濃度は HA-N 濃度の 2.3–2.5 倍になる。

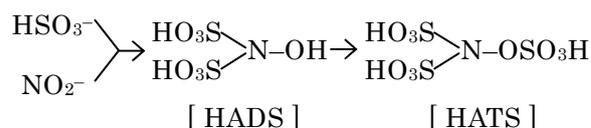


図 1 HATS の生成経路¹⁾

3. 標準液中の HATS を HA-N としての定量検討

3.1 定量方法

(1) HATS 標準液

HATS は青田らによって報告¹⁾されている合成方法で作製され、化学式が O₃SON(SO₃)₂³⁻、分子量は 270.2 である。入手した HATS 標準液の濃度は 488.5 mg/L、pH は 13 であった。

(2) HA-N としての分析方法

HATS 標準液に含まれる窒素(N)を HA-N として定量を行った。定量分析の概略フローを図 2 に示した。まず、HATS に硫酸を添加して加水分解を行うことにより、HATS をヒドロキシルアミン(NH₂OH)にした。この加水分解液は酸性であるため中性に調整した後、ヨウ素で NH₂OH を NO₂⁻に酸化し、ナフチルエチレンジアミンと反応させることによって、吸光光度法により NO₂⁻の定量を行った。この NO₂⁻濃度より、窒素濃度を求め、HA-N 濃度とした。

[HATS を加水分解にてヒドロキシルアミンとする]

488.5 mg/L HATS 標準液 : 20 ml

← 10% H₂SO₄ : 20 ml

120°C、2hr

100ml にメスアップ・・・検液

[ヒドロキシルアミンをヨウ素で NO₂⁻にして定量]

検液を分取

← H₂O
← NaOH

pH ≒ 7

20 ml にメスアップ後、混合

← NO₂ 標準添加 0-10 μg
(標準添加法にて濃度を求めるため)

← スルファニル酸溶液^{a)} 0.25 ml

← ヨウ素溶液^{b)} 0.5 ml

混合、35°C で 30 分間静置

Sep-Pak C₁₈ カートリッジ^{d)} に通水

← ナフチルエチレンジアミン溶液^{c)} 0.5 ml

← H₂O

25 ml にメスアップ後、混合・20 分間静置

吸光光度測定 : λ = 545 nm

a) スルファニル酸 1.05 g, 酢酸ナトリウム 0.68 g を計り取り、酢酸 30ml および H₂O 60 ml にて加熱溶解後、H₂O で 100 ml に定量⁴⁾。

b) ヨウ素 0.0181 g を酢酸 25 ml に溶解⁴⁾。

c) N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.2 g を H₂O に溶解し、200 ml に定量⁴⁾。

d) 2 mol/L の HCl 5 ml で洗浄後、H₂O 5 ml を通水し、メタノール 5 ml でコンディショニングを行い、使用前に H₂O 5 ml と Air 2 ml を通した⁴⁾。

図 2 HA-N としての定量分析フロー

3.2 定量結果および考察

488.5 mg/L HATS 標準液の HA-N 濃度を定量した結果、24.7 mg/L が得られた。488.5 mg/L HATS 標準液の HA-N 濃度の理論値は 25.3 mg/L であり、実測で得られた 24.7 mg/L は理論値の 98 % であることから、これまで脱硫排水の HA-N の分析に用いてきた図 2 の定量分析方法でヒドロキシルアミン態化合物の一つである HATS を定量できることが確認できた。

4. 脱硫排水に HATS を添加した場合の定量確認試験

4.1 確認試験の目的

前項の試験より、HA-N の分析方法にて標準液中の HATS を定量できることが確認できたので、燃料由来の様々な物質が含まれている脱硫排水中に HATS が存在した場合も、前項と同様に定量ができるかどうかの確認を行うこととした。そこで、実際に火力発電所の脱硫装置から発生した排水に HATS 標準溶液を添加し、HA-N の分析を行った。

4.2 試験方法

(1) 脱硫排水

試験に用いた脱硫排水性状を表 1 に示した。実排水から HA-N が検出された脱硫排水であり、pH は中性付近の 7.1 であった。

表 1 試験に用いた脱硫排水の性状

成分	濃度 (mg/L)	成分	濃度 (mg/L)
COD	27.7	NO ₂	3.6
TOC	3.7	NO ₃	3.6
HA-N	4.3	SO ₄	1300
Cl	2400	NH ₄	1.0

(2) 試験溶液の調整および定量方法

脱硫排水 50 ml に 488.5 mg/L HATS 標準液を 5 ml 添加した後、10% H₂SO₄ 溶液を 20 ml 加え、加水分解を行い、図 2 に示した方法で HA-N の定量を行った。

4.3 HATS 添加脱硫排水での定量結果および考察

脱硫排水に HATS を添加した溶液で HA-N 濃度を測定すると、脱硫排水に含まれている HA-N 濃度も合わせた測定結果となっているため、脱硫排水に HATS を添加した溶液の測定結果から脱硫排水のみでの測定結果を差し引いて、添加した HATS 標準液の HA-N 濃度を求めた。その結果、添加した HATS 標準液の HA-N 濃度は 23.1 mg/L となり、標準液のみで行った定量結果(24.7 mg/L)に比べ、若干低い値を示した。分析誤差はあるものの、脱硫排水中でも HA-N の分析方法にて HATS の定量は可能であると考えられる。

ただし、排水性状が著しく異なる場合には、妨害がないとは言えない部分もあり、今後、検討を要する場合もあると考えられる。

5. イオン交換樹脂を用いた溶液中の HATS 除去確認試験

5.1 溶液中の N-S 化合物の低減

HATS も含まれるヒドロキシルアミン態化合物は窒素(N)と硫黄(S)を分子内に含有しているため N-S 化合物でもあり、排水中の N-S 化合物の処理は加水分解法、酸化分解法、還元分解法、電気分解法などが報告⁵⁾されている。また、発電所の排水処理設備にはイオン交換樹脂が充填された COD 吸着塔を有する場合もあり、このような COD 吸着塔にて HATS や IDS(イミドジスルホン酸、N-S 化合物の一つ)の除去確認が行われたという報告¹⁾や様々な N-S 化合物が含まれている場合には COD に比べて N-S 化合物は吸着塔からの漏洩が早く始まるという報告⁶⁾もあった。イオン交換樹脂を用いて排水中のヒドロキシルアミン態化合物の吸着除去を行い、樹脂の再生を行った後の再生廃液に高濃度のヒドロキシルアミン態化合物を移行させれば、分解処理を行う排水量を低減できる可能性があると考えられる。

脱硫排水に含まれるヒドロキシルアミン態化合物を HADS や HATS といった化合物毎にイオン交換樹脂に通水し、低減確認を行った例が見当たらなかったため、本報告では HATS 溶液をイオン交換樹脂に通水し、吸着除去の試験を行った。

5.2 除去試験方法

体積目盛付きガラスカラム(内径：7.5 mm)に COD 吸着樹脂として使用されることもあるイオン交換樹脂(ダウエックス MSA-2, II 型強塩基性陰イオン交換樹脂)を隙間がない状態で 15 ml 充填した。このイオン交換樹脂は充填前に NaOH および HCl を通水して R-Cl 型(R：イオン交換樹脂, Resin)に再生したものである。このカラムの上部から通水速度 5 ml/min にて 244 mg/L HATS 標準液を 100 ml 供給し、カラムの下部から流出液(100 ml)を回収した。HATS 標準液の供給後、カラムの上部から H₂O を HATS 標準液と同様に 100 ml 供給し、流出液(100 ml)を回収した。

回収した流出液はそれぞれ 50 ml 分取し、10% H₂SO₄ 溶液を 20 ml 添加後、加水分解を行い、図 2 に示した分析フローにて HA-N の定量を行った。

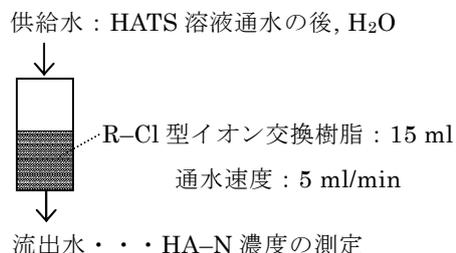


図 3 イオン交換樹脂を用いた除去試験のイメージ図

5.3 除去試験結果および考察

HATS 標準液をイオン交換樹脂の上部から供給し、下部から回収した流出液の pH は 5.3、HA-N 濃度は < 0.05 mg/L、HATS 標準液通水後の H₂O 通水時の流出液中の pH は 4.8、HA-N 濃度は < 0.05 mg/L が得られ、供給した HATS の流出は見られなかった。HATS は O₃SON(SO₃)₂³⁻ の陰イオンであり、用いた R-Cl 型の陰イオン交換樹脂に吸着除去されていると推察される。

これらの結果より、排水中の HATS はイオン交換樹脂で吸着除去が行える可能性があると考えられ、排水中の COD および窒素濃度を低減できる方法の一つになると考えられる。排水中には HATS 以外の陰イオン成分が多く存在するため、これらの成分との共存時の HATS 除去に関する検討は今後、必要であると考えられる。

6. まとめ

脱硫排水中の COD に対するヒドロキシルアミン態化合物の影響を調べるために、吸光光度法を用いた測定手法で HA-N の定量分析の検討を行ってきた。この分析方法にてヒドロキシルアミン態化合物の一つである HATS の標準液での定量分析を行った結果、信頼性の高い分析結果が得られた。また、脱硫排水に HATS を添加した場合も同様に分析を行った結果、HA-N の定量は可能であることが分かった。

HA-N の分析方法にてヒドロキシルアミン態化合物の定量が行える成果を得ることができたので、HATS 溶液を COD 吸着塔に用いられる

R-C1 型陰イオン交換樹脂に通水し、除去試験を行った。その結果、通水後の溶液中の HA-N は定量下限以下であり、イオン交換樹脂にて HATS を効率的に除去できることが確認できた。

【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。また、本研究で使用した HATS の標準物質をご提供いただいた一般財団法人電力中央研究所 環境科学研究所の関係各位にも深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 青田新, 大山聖一, “難処理性 COD 成分としての NS 化合物の管理技術- NS 化合物の合成および分析条件検討、脱硫排水中 NS 化合物の特定-”, 電力中央研究所報告 V14002 (2015)
- 2) 平賀由起, 難波正徳, 重本直也, “石炭火力発電所における脱硫排水中の COD 量の予測手法”, 四国電力・四国総合研究所 研究期報, 101, 61-66 (2014)
- 3) 鶴川直彦, “石灰石膏脱硫法における微量成分の影響に関する研究”, 東北大学博士論文 (1993)
- 4) 福森亮子, 千賀友希子, 奥村稔, 藤永薫, 清家泰, “固相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/吸光光度定量法”, BUNSEKI KAGAKU, **52**, 747-753 (2003)
- 5) 中原敏次, “排水処理技術の歴史(2)”, 火力原子力発電, **62**, 978-900 (2011)
- 6) 木田建次, “排煙脱硝脱硫廃水の処理とその実用化に関する研究”, 大阪大学博士論文, (1981)