

# 貝殻を吸収剤として利用する排煙脱硫プロセスの開発

Seashell Powder as Absorbent for Flue Gas Desulfurization Process

機械事業本部 越 智 英 次\*<sup>1</sup>  
 技術本部 鵜 川 直 彦\*<sup>2</sup> 高 品 徹\*<sup>3</sup>  
 東京電力株式会社 渡 辺 潔\*<sup>4</sup>

火力発電所の取水口に大量に付着する貝類は取水の妨げとなるため、定期的に清掃、除去されるが、その量は膨大であり、大量の廃棄物となっている。貝殻の主要成分は炭酸カルシウムであり、火力発電所に設置されている排煙脱硫装置の原料である石灰石の主成分と同一であることに着目し、貝殻を石灰石粉と混合し、吸収剤として利用するプロセスを開発した。ベンチスケール試験により、貝殻の吸収剤としての有効性を確認した後、実プラントにおいて18日間の連続運転により、本プロセスの実証を行い、貝殻粉を原料石灰石に混合し、使用できることを確認した。

In cooling water inlets of thermal power stations, adherence of a large number of seashells causes obstruction to water suction, necessitating periodical cleaning and removal, which in turn leads to the generation of a large volume of waste matter. To resolve this problem, a desulfurization process was developed where seashells were mixed with limestone powder and used as absorbent, paying attention to the fact that seashells are composed mainly of calcium carbonate which is also the principal constituent of limestone used as absorbent in the FGD plants of power stations. After confirming the effectiveness of seashells as an absorbent with the bench scale test, verification of this process was made in an actual plant with 18 days continuous operation, from which it was confirmed that seashell powder can be mixed with limestone as absorbent in desulfurization plants.

## 1. ま え が き

火力発電所の海水取水口には大量の貝類が付着し、取水の妨げとなるため、定期的に清掃、除去されているが、その除去量は膨大であり、大量の廃棄物となっている。現在、これらの貝類は埋立であるいは焼却処分されるが、埋立場所の立地難あるいは貝殻は焼却によっても減容化できないことから、根本的な処分法が求められている。また、廃棄物リサイクルの観点からも貝殻の有効利用技術のニーズは強い。

そこで、貝殻の主要成分が炭酸カルシウムであり、火力発電所に設置されている排煙脱硫装置の原料である石灰石と同一成分であることに着目し、貝殻を粉砕し、石灰石粉に混合し、脱硫装置の原料として利用するプロセスを開発した。脱硫装置の原料として使用できれば、最終的には石膏(せっこう)となり、装置から回収され、セメントあるいは建材としてのリサイクルが可能となる。

本報では、貝殻粉を脱硫装置の原料として利用するに当たってベンチスケール試験により、吸収剤としての適性、使用した場合の不具合点の摘出及びその対策法の確立を調査した結果と実プラントに貝殻粉を添加し連続運転を行った実証試験の結果について述べる。

## 2. 基礎試験

### 2.1 貝殻の性状

取水口から除去された貝類には、貝殻のほかに貝肉、スカム等の脱硫装置にとって好ましくない成分が含まれている。また、脱硫装置の吸収剤として十分な中和能力を付与するためには、貝殻の比表面積を増大させる必要がある。そこで、貝類の前処理として粗粉砕、洗浄分級、微粉砕を行い、貝殻粉を調整した。この前処理の回収率は約70%であり、貝類の大部分から貝殻粉が回収できた。調整した貝殻粉の性状を一般的に使用されている脱硫装置

表1 貝殻粉の性状

Properties of seashell powder

項目		原料石灰石	貝殻粉
CaO	wt%	54.6	52.2
MgO	wt%	0.28	0.29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wt%	0.12	0.05
SiO <sub>2</sub> +酸不溶分	wt%	0.28	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wt%	0.29	0.04
SO <sub>3</sub>	wt%	0.06	0.13
F	wt%	0.0016	0.0016
MnO	wt%	0.006	0.005
Igloss	wt%	42.9	45.9
全窒素	mg/kg	<10	6700
有機炭素	mg/kg	212	11700
純度	wt%	97.4	92.9
平均粒径	μm	12	3.1
真比重	-	2.77	2.66

原料用の石灰石と比較し表1に示す。

表1から、以下の点が明らかとなった。

- (1) 貝殻粉の炭酸カルシウム純度は原料石灰石に比較し、低品位であるものの90%以上あり、原料石灰石と混合して使用するのであれば、吸収剤となり得る。
- (2) 微量成分として注目すべきは全窒素と有機炭素分であり、いずれの成分も原料石灰石に比較して、貝殻粉に極めて大きく含まれている。これは、貝殻に強固に付着あるいは取込まれている有機物(主にたんぱく質と推定)に起因するものと考えられる。この有機物の含有は吸収剤としての性能に直接悪影響を及ぼすものではないが、副次的に排水への混入によるCOD値及び全窒素濃度の上昇、あるいは有機物による吸収液の発泡等への配慮が必要となる。

\*1 化学プラント技術センター環境プラント部 環境2グループ

\*3 広島研究所化学プラント研究推進室

\*4 環境部副部長

\*2 広島研究所化学プラント研究推進室長 工博

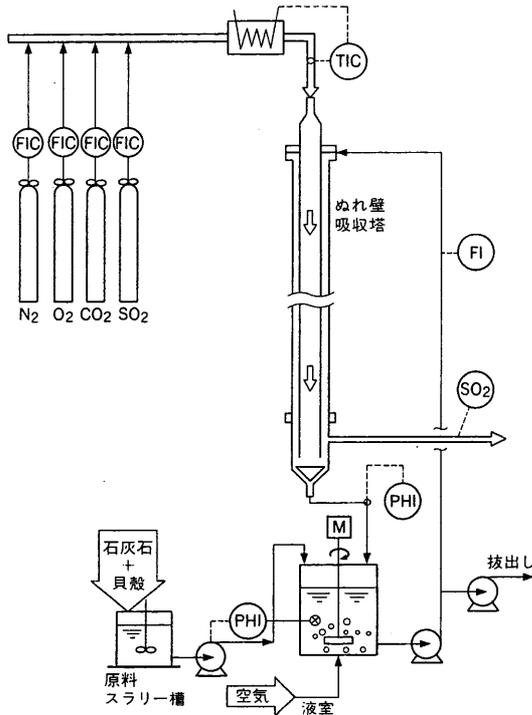


図1 ベンチスケール試験装置 排煙脱硫装置の実プラントにおける吸収、酸化、晶析の一連の操作が模擬できる。  
Flow sheet of bench scale test apparatus

表2 ベンチスケール試験装置の仕様  
Specification of bench scale test apparatus

項目		仕様
ガス条件	ガス流量	m <sup>3</sup> N (d)/h 1.90
	入口SO <sub>2</sub> 濃度	ppm (d) 780
	入口O <sub>2</sub> 濃度	vol% (d) 5.8
	入口CO <sub>2</sub> 濃度	vol% (d) 12.3
設備仕様	塔高さ	m 5
	塔内径	mm 15
	液室容積	m <sup>3</sup> 1.44×10 <sup>-3</sup>
条運条件	液/ガス比	l/m <sup>3</sup> N 14
	液温度	℃ 52
吸収液	制御pH	- 5.5
	カルシウム濃度	mol/l 0.8
	貝殻粉混合比率	wt% 0~20

(3) 貝殻粉の平均粒径は約 3 μm であり、原料石灰石に比較しても十分微細であり、所定の中和能力は確保できると考えられる。なお、貝殻粉の結晶構造を調べた結果、貝殻に含まれる炭酸カルシウムの結晶形態は大部分原料石灰石と同様にカルサイトであったが、一部生物特有のアラゴナイトが検出された。しかし、脱硫装置原料の石灰石はいったん吸収液中に溶解し、イオンとなった後、排ガス中の硫黄酸化物（以下 SO<sub>x</sub> と称す）と反応し、石膏を生成するため、石膏の結晶形態に与える影響はないものと考えられる。

2.2 ベンチスケール試験

貝殻粉を原料石灰石に混合して使用する場合は、脱硫原料としての適性を評価するため、脱硫装置を模擬したベンチスケール試験を実施した。

図1にベンチスケール試験装置のフローシートを、表2に装置の主な仕様を示す。吸収塔には解析の容易なぬれ壁塔を使用した。脱硫装置に求められる基本的性能は排ガスから SO<sub>x</sub> を吸収液に吸収し、それを吸収剤で中和し、最終的には副生物とし石膏を回収することにある。

この試験装置は実プラントにおけるこれらの一連のプロセスと同一の操作が行えるように設計されており、以下の脱硫装置の主要な設計パラメータは実プラントと合致する。

- (1) 排ガス組成、吸収液組成及びそれらの温度
- (2) 吸収塔（排ガスを脱硫するタワー）有効高さ
- (3) 吸収塔のガス流速、液ガス比、吸収液タンク内滞留時間

上記試験装置を用い、貝殻粉の原料石灰石に対する混合比率を 0, 10 及び 20 % と変化させ、試験を実施した。

図2に貝殻粉混合比率と性能の関係を示した。図2中、脱硫率とは排ガス中の SO<sub>x</sub> の脱硫装置での除去率を示し、高いほど性能はよく、通常は 90 % 以上で設計される。また、カルシウム利用率

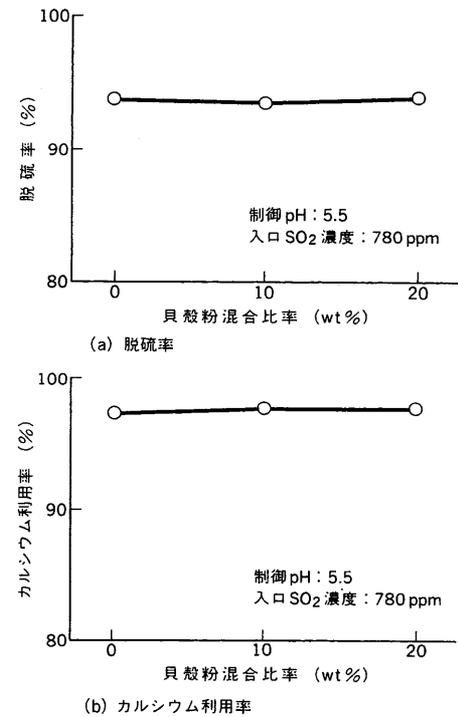


図2 貝殻粉混合比率と性能の関係 貝殻粉を原料石灰石に混合しても脱硫装置の基本的性能は悪化しない。  
Effect of seashell powder on FGD performance

とは脱硫装置に原料として添加した炭酸カルシウムが有効に吸収剤として作用し、石膏に転換した比率を示す。この設計値は要求される副生石膏の純度によって決まる値であるが、通常は 95 % 以上の値が用いられる。図2から、脱硫率、カルシウム利用率いずれも貝殻粉を混合した場合でも性能の低下は見られず、また、所定の高い性能が得られていることが分かる。この結果から、貝殻粉が脱硫装置吸収剤としての基本的要件を満足していることが分かった。

ベンチスケール試験では上記脱硫装置としての基本的性能に加えて、排出される排水の性状及び副生する石膏の性状についても確認した。結果を表3に示す。同表から、排水について注意すべきことは貝殻粉混合比率の増加に伴い上昇する COD と全窒素濃度である。これは貝殻粉の性状について述べたように、貝殻中に含

表3 排水性状と石膏性状  
Properties of waste water and by-product gypsum

貝殻粉混合比率	wt%	0	10	20	
制御pH	-	5.5	5.5	5.5	
排水性状	F <sup>-</sup>	mg/l	3	3	4.5
	Cl <sup>-</sup>	mg/l	277	103	121
	pH	-	7.0	7.0	7.3
	SS	mg/l	< 1	< 1	1.0
	COD	mg/l	0.2	12.6	25.4
	全窒素濃度	mg/l	1.2	20.7	46.4
石膏性状	純度	wt%	97.9	98.1	97.8
	有機炭素量	mg/kg	45	720	1300

まれる有機物に起因するものと考えられ、実プラントへの適用時には排水濃度の監視及び活性炭吸着等による対策を考慮しておく必要がある。また、排水中の有機物の存在は液の発泡を引起す可能性が高いことを示唆しており、この点においても泡抜き管の設置等必要な対策を講じておく必要がある。

一方、石膏純度については満足できる結果であったが、排水と同様に有機炭素量が増加する傾向にあった。

以上、ベンチスケール試験の結果を総括すると、以下の結論を得る。

- (1) 貝殻粉を原料石灰石に混合しても脱硫装置の基本的性能は維持できる。
- (2) 貝殻粉中の有機物に起因する排水中のCODの上昇の懸念があり、監視及び適切な対策が必要である。
- (3) 吸収液の発泡の可能性も大きく、対策を講じる必要がある。

### 3. 実証試験結果

#### 3.1 試験の概要

本実証試験は東京電力(株)横須賀火力発電所1号機排煙脱硫設備において実施した。主な試験条件は以下のとおりであった。

- ① ボイラ負荷 265 MW (8:00~24:00)  
170 MW (24:00~8:00)
- ② 燃焼炭 モーラ炭
- ③ EP 荷電 全室荷電
- ④ 貝殻粉混合比率 10%設定
- ⑤ 貝殻粉添加期間 18日間

#### 3.2 貝殻粉添加量

試験に使用した貝殻粉の性状は前掲の表1に示した性状とほぼ同一であり、炭酸カルシウム純度92.4~94.3%、有機炭素量16440~20900 mg/kg、平均粒径4.4~12 μmであった。貝殻粉の原料石灰石に対する混合比率は目標10%とし、脱硫装置へ添加した。

図3に貝殻粉添加量の実績値を示す。貝殻粉の累積添加量は18日間で84.5tに達した。一日の平均添加量は4.7tであった。また、貝殻の混合比率は累積で12.8%となり、目標の10%をやや上回るものであった。

#### 3.3 脱硫装置の性能

貝殻粉の添加による基本的な性能である脱硫率、酸化率、カルシウム利用率の推移を図4に示す。

##### (1) 脱硫性能

貝殻粉添加前後で脱硫率の変化はなく、試験期間をとおして性能の変化は見られなかった。

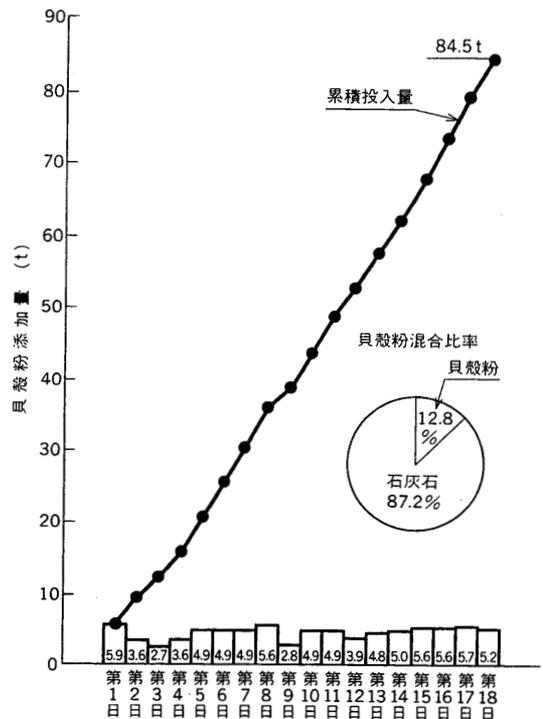


図3 貝殻粉添加量の実績 貝殻粉は累積で84.5t、一日平均4.7t添加した。平均混合比率は12.8%であった。  
Total amount of added seashell powder

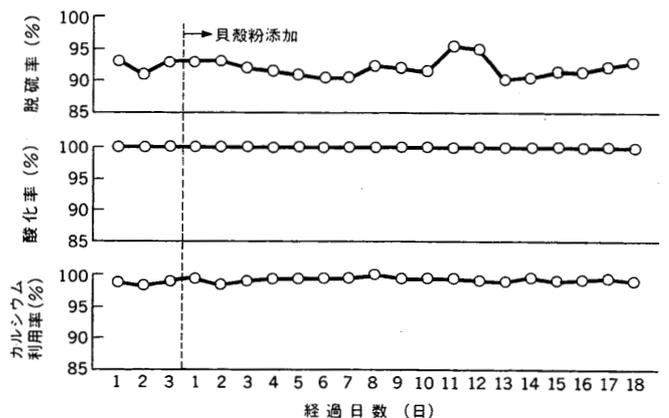


図4 貝殻粉添加時の脱硫装置の性能 脱硫性能、酸化性能、カルシウム利用率いずれの数値も貝殻粉添加前後で変化なかった。  
FGD performance in actual plant with seashell powder

##### (2) 酸化性能

脱硫装置では吸収液に取込まれたSOxは亜硫酸イオンの形態で存在し、その後、燃焼排ガス中の酸素等により酸化され、硫酸イオンとなり、石膏を生成する。亜硫酸イオンの酸化が不十分であると、石膏の代わりに亜硫酸カルシウムが生成し、石膏の不純物となる。そのため、脱硫装置では亜硫酸の酸化率がほぼ100%となるように設計される。この酸化率も図4から、貝殻粉添加前後で変化なく、100%の完全酸化状態が維持されることが分かった。

##### (3) カルシウム利用率

貝殻粉添加前後でカルシウム利用率の変化はなく、95%以上の高いカルシウム利用率が維持された。これは、貝殻粉が脱硫装置の吸収剤として十分に機能していたことを示している。

##### (4) 副生石膏品質

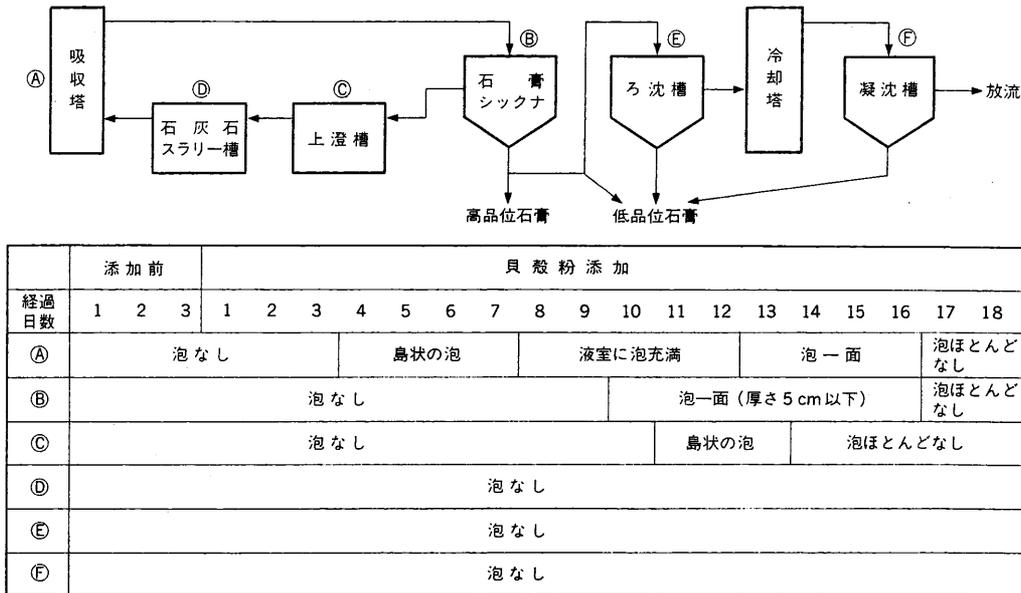


図6 発泡状態の観察結果 発泡は吸収塔において顕著であったが、泡抜き操作により、運転に支障はなかった。 Foaming in FGD process

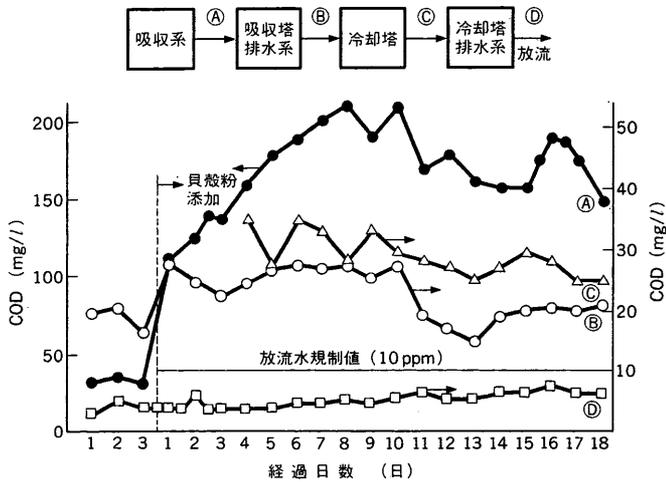


図5 貝殻粉添加時のCODの挙動 貝殻粉の添加により固形分も含めた全COD値は上昇するが、放流水のCOD値は低く抑えられている。 Trend of COD in liquid

副生石膏の石膏純度は試験期間を通じて97%が得られ、所要の純度を満足することができた。また、付着水分も10%以下が維持され、石膏の分離に使用している遠心式脱水機も正常に動作していることが確認できた。

3.4 排水性状

前述のベンチスケール試験で判明した貝殻粉添加時の懸念事項の一つに排水中のCODの上昇があった。そこで、排水性状の監視と併せて、貝殻添加時のCODの挙動を詳細に調べた。結果を図5に示す。図5中●印は吸収液スラリーの固体を含む全COD値を示しており、貝殻粉の添加に伴って急激に上昇していることが分かる。一方、図5中白抜きプロットは吸収塔排水系、冷却塔、冷却塔排水系での固体を除いた滲液のCOD値を各々示している。滲液のCOD値に着目したのはCOD値の規制は放流水に対して規定されており、この場合、固体成分は固液分離で事前に除去できるため、滲液成分のCOD値が本質的な問題と考えられるからである。滲液成分のCOD値は吸収塔排水の場合、貝殻粉添加前後で20

ppmから27ppmに増加しており、この増加分は貝殻粉に起因しているものと考えられる。しかしながら、最も重要な放流水に近い、冷却系排水では添加前5ppm程度で推移し、その後わずかに上昇し、第16日目に最大値8ppmを記録したが、試験をとおしてその値を超えることはなく10ppmの規制値を上回ることはなかった。また、試験後の追跡調査でも最大の8ppmを超えることはなかった。

3.5 発泡現象

貝殻粉に含まれる有機物に起因するもう一つの懸念事項が発泡現象である。本実証試験においても脱硫装置を構成する各機器で発泡が観察された。発泡状態の観察結果を図6に示す。発泡が最も顕著であったのは吸収塔であり、添加後第9日目に徐々に泡が観察され、第13日目に吸収塔液室を満たすまでに至った。第13日目より、発泡対策として事前に設置した泡抜き管より、泡を排出する操作を行った。泡抜き操作は5日間実施したが、その後、自然に沈静化したため、泡抜き操作を停止した。この泡抜き操作により、仮に脱硫装置内で発泡しても、装置の運転は支障なく継続できることが確認された。

4. あとがき

火力発電所の取水口の清掃時に発生する大量の貝類は廃棄物となるが、その有効利用を図るため、貝殻を脱硫装置の吸収剤として使用するプロセスを開発した。

研究所でのベンチスケール試験をとおして、貝殻の吸収剤としての有効性の確認と不具合点の摘出及びその対策法の確立を行い、その後、実プラントでの18日間の連続実証運転を行い、プロセス及び吸収剤としての性能を検証した。実用化に当たっては貝殻に含まれる有機物に起因する排水中のCODの上昇と吸収液の発泡には配慮が必要であり、さらに、経済性を含めたプロセスの最適化の検討が必要である。

今後、本プロセスが廃棄物の公害防止機器原料へのリサイクル技術として大きく貢献できることを期待している。