

オンラインホウ素モニターの開発と実用化

背景

平成13年7月にホウ素の排水基準（陸域：10mg/l、海域：230mg/l）が施行された。このため、排水中のホウ素濃度を適切に管理できる排水処理法や、プロセス監視モニターのニーズが高まっている。既に当所は、イオン電極を用いる迅速なホウ素濃度測定法を開発した。この測定法は装置化が比較的容易なため、安価で小型の自動測定機の開発をめざして実用化研究を実施した。

目的

当所が開発したホウ素の簡易・迅速測定法に基づいて、プロセス排水や環境水中のホウ素濃度を現場で連続測定できる自動測定機を開発し、その有効性を実証する。

主な成果

1. オンラインホウ素モニターの開発

主にホウ酸として存在する水中ホウ素濃度の傾向監視を目的とした自動測定機（オンラインホウ素モニター）を東亜ディーケーケー（株）と共同で開発した（図1、表1）。目標目的とした仕様は、試料採取、試薬添加、データ取得、データ解析、測定セルの洗浄、イオン電極の校正等の一連の操作を自動化するとともに、ホウ素濃度1～500mg/lの試料を約15分の短時間で測定できることとした。この仕様を実現するため、試料の導入方法や希釈倍率の設定方法、長期連続測定に対応した電極のコンディショニング方法等を確立するとともに、データ解析ソフトを自作した。運転に必要な主な消耗品は電極と安価な薬品であり、既存の自動測定機に比べてランニング・コストの大幅な低減が期待できる。

2. 発電所排水への適用

オンラインホウ素モニターの実証試験を石炭火力発電所で実施した。脱硫排水処理水を4ヶ月間測定した結果を図2に示す。オンラインホウ素モニターは試験開始後2.5ヶ月間安定して稼動し、その測定値は公定法（ICP発光分光法）とよく一致した。試験後半に測定値が公定法と大きく乖離する現象（a）が観察されたが、これはイオン電極の感応部に気泡が付着したためと推測された。また、4ヶ月目における測定値の変動幅の増大（b）は電極のイオン選択性感応膜の寿命に起因し、3ヶ月ごとの感応膜の交換により対応可能であることが分かった。試験期間中のホウ素濃度は100～500mg/l*1の範囲で変動し、石炭のホウ素含有量との間に正の相関が認められた。このようなホウ素濃度の変動は従来の発電所での分析間隔（一週間など）では捉えることが難しかったが、自動測定機で連続測定することによって詳細な挙動が明らかになった。

以上より、開発したオンラインホウ素モニターが排水のホウ素管理に必要なリアルタイムの濃度データを提供でき、プロセスの傾向監視モニターとして有効であることが確認された。

なお、オンラインホウ素モニターは2007年1月に東亜ディーケーケー（株）株式会社より販売開始された。

主担当者 環境科学研究所 化学環境領域 主任研究員 阿部 圭子
環境科学研究所 化学環境領域 上席研究員 大山 聖一

関連報告書 「オンラインホウ素モニターの開発と実用化」電力中央研究所報告：V06008（2007年4月）
「イオン電極を用いた排水中ホウ素の簡易・迅速測定法の開発」電力中央研究所報告：T02012（2003年5月）

*1：ホウ素濃度は後段の処理設備において適切に管理され、放流段階では排水基準を満たしている。

表1 オンラインホウ素モニター仕様

測定方式	BF ₄ ⁻ 電極による電位差測定
使用電極 (東亜ディーケーケー製)	BF ₄ ⁻ 電極:EL7464L 比較電極:EL-4400-1F
反応槽	内容積約60 ml (二重ジャケット外側を循環する温水で40℃に予熱)
測定範囲	1~500 mg/l (希釈倍率の変更により測定範囲を変更)
測定時間	15分
繰返し精度	±10 %FS以内 (標準液による)
使用試薬	64%硫酸(H ₂ SO ₄)溶液、0.5 mol/l NaF溶液、テトラフルオロホウ酸ナトリウム(NaBF ₄)溶液(イオン電極校正用)
外寸	500(W)×500(D)×1500(H) mm
ユーティリティー	100 V 500 VA電源、計装用空気、イオン交換水



図1 開発したオンラインホウ素モニター

既存の自動測定機(比色法)に比べてランニングコストの大幅な低減(90分に1回の頻度で測定する場合、年間薬剤費(約170万円)は1/9以下)が期待できる。

BF₄⁻電極に対する妨害イオンは、過塩素酸イオン(ClO₄⁻)、ヨウ化物イオン(I⁻)、シアン化物イオン(CN⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)、硫化物イオン(S₂⁻)、臭化物イオン(Br⁻)が知られている。測定の際には試料中の妨害イオンを確認する必要がある。

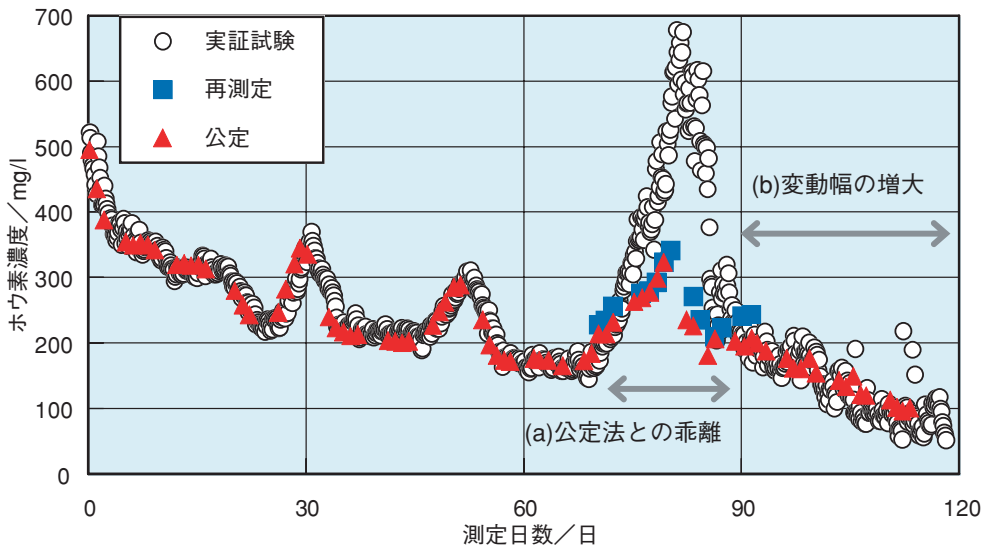


図2 脱硫排水処理水のホウ素濃度

試験開始後2.5ヶ月間の測定値は公定法とよく一致した。試験後半に測定値が公定法と大きく乖離する現象が観察されたが、イオン電極の感応部に気泡が付着したためと推測された。なお、気泡の付着防止対策は希釈に用いるユーティリティー水を十分に予熱することにより対応可能である。