

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4275217号
(P4275217)

(45) 発行日 平成21年6月10日(2009.6.10)

(24) 登録日 平成21年3月13日(2009.3.13)

(51) Int.Cl. F I
GO 1 N 31/00 (2006.01) GO 1 N 31/00 A
BO 1 D 53/50 (2006.01) BO 1 D 53/34 1 2 5 R
BO 1 D 53/77 (2006.01)

請求項の数 6 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-170299	(73) 特許権者	508238381
(22) 出願日	平成10年6月17日(1998.6.17)		アーイー・ウント・エー・レンティエス・
(65) 公開番号	特開平11-94820		ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル
(43) 公開日	平成11年4月9日(1999.4.9)		・ハフツング
審査請求日	平成17年3月2日(2005.3.2)		ドイツ連邦共和国、40880 ラティン
(31) 優先権主張番号	197 33 284:6		ゲン、ダニエル・ゴルトバッハーストラ
(32) 優先日	平成9年8月1日(1997.8.1)		セ、19
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100069556
			弁理士 江崎 光史
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特に排気ガス脱硫装置の吸収装置からの洗浄懸濁液のCaCO₃量を測定する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

排気ガス脱硫装置の吸収装置から洗浄懸濁液のCaCO₃量を測定する方法において、
 予め指定した一定の測定流をバイパス中で連続的にpH測定装置に導入し、懸濁液のpH値を測定し、

pH測定装置の前の注入個所で時間間隔をおいて測定流に酸を注入し、酸の注入により生じるpH値の変化を測定し、

注入個所とpH測定装置の間の流路に対する懸濁液の滞留時間を考慮して設定された参照測定からのデータと比較したpH値の差から、懸濁液のCaCO₃量を求めることを特徴とする方法。

【請求項2】

参照測定のために、攪拌容器の中で一定に設定されたCaCO₃濃度の校正懸濁液に酸を注入し、時点t = 0で注入と共に生じるpH値の低下を時間に関連して測定し、測定値から関数

$$F(\text{CaCO}_3, \text{pH}, t_1)$$

を求め、この関数は校正懸濁液のCaCO₃濃度を所定の時点t₁でのpH値の低下pHに対応させ、時点t₁は測定流が注入個所からpH測定装置までの距離を進む滞留時間に相当することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

測定流の注入には、希HCl溶液のような鉱物酸を使用することを特徴とする請求項1

に記載の方法。

【請求項 4】

鉍物酸は測定流が注入個所から pH 測定装置までの距離を進む滞留時間より長い測定期間にわたり連続的に一定体積流で測定流に添加されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

蛇管あるいは平行に流れる円管から成る円管の束の形をしたスペースのような、注入個所と pH 測定装置の間の流路内に滞留時間を長くする流れスペースが接続されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

測定流は流れ方向に間隔を設けて順次配置された多数の pH 測定装置を通して導入され、注入個所で酸を配量した後、その都度、測定個所で pH 値の低下を測定し、注入個所から測定装置までの流路に対して測定個所毎に異なる滞留時間を考慮して設定されている参照測定からのデータと比較して、 CaCO_3 濃度の値を求め、それ等の値から平均値を算出することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、特に排気ガス脱硫装置の吸収装置からの洗浄懸濁液の CaCO_3 量を測定する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

吸収剤として石灰石を使用する排気ガス脱硫装置では、吸収装置の水溜めから排出する懸濁液の CaCO_3 量を測定する。この測定値に応じて、石灰石の配量、つまり新鮮な石灰石の添加を測定する。実際には、サンプルを取り出し、実験室で水分析を行う。これは経費がかかり、個々の測定の間隔は経費のかかる分析のため長い。

【0003】

短い時間間隔で測定値を与える自動化可能な測定方法が努力されている。ドイツ特許第 38 09 379号明細書により、装置から分岐する測定流に酸を添加する連続法が知られている。酸を添加して CO_2 を駆逐する。 CO_2 の部分値を測定し、 CaCO_3 の濃度の目安とする。この周知の方法の精度と感度は改良の必要がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の課題は、自動化が可能で、企業の実際にとって常時十分正確な洗浄懸濁液中の CaCO_3 濃度の測定を可能にする、特に排気ガスの脱硫装置に適した測定方法を提示することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、この発明により、特に排気ガス脱硫装置の吸収装置から洗浄懸濁液の CaCO_3 量を測定する方法にあって、
 予め指定した一定の測定流をバイパス中で連続的に pH 測定装置に導入し、懸濁液の pH 値を測定し、
 pH 測定装置の前の注入個所で時間間隔をおいて測定流に酸を注入し、酸の注入により生じる pH 値の変化を測定し、
 注入個所と pH 測定装置の間の流路に対する懸濁液の滞留時間を考慮して設定された参照測定からのデータと比較した pH 値の差から、懸濁液の CaCO_3 量を求めることによって解決されている。

【0006】

この発明による他の有利な構成は、特許請求の範囲の従属請求項に記載されている。

【0007】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】

酸の添加により洗浄懸濁液のpH値は低下する。この発明は、pHの低下が懸濁液の中にあるCaCO₃量の関数であるという認識に基づいている。一定時間内でのpH値の低下は洗浄懸濁液のCaCO₃濃度が高いほど大きくなる。酸を添加する時にpH値が低下する勾配に対するCaCO₃量の依存性は、顕著であり、この発明によればCaCO₃濃度の測定に利用される。測定流が注入個所からpH測定装置までの距離を進む滞留時間は、pH値が低下する時間間隔を決める。滞留時間が長ければ、それに応じてpHの差が大きくなる。測定時に利用できる滞留時間は、注入個所とpH測定装置の間の流路の距離の長さと同管内の流速により適当な方法で定まる。滞留時間を30～90秒の間に設定すれば、良好の結果が得られる。

10

【0008】

参照測定は較正懸濁液を用いて連続運転で確定できる。この発明の有利な構成によれば、参照測定のため、一定に調整されたCaCO₃濃度の較正懸濁液は攪拌容器の中で酸を注入され、時点 $t = 0$ で注入と共に決まるpH値の低下を時間に応じて測定する。測定値から関数、

$$F(\text{CaCO}_3, \text{pH}, t_1)$$

が定まる。この関数は較正懸濁液のCaCO₃濃度を一定の時点 t_1 でpH値の低下pHに対応させる。この時点 t_1 は測定流が注入個所からpH測定装置までの距離を進む滞留時間に相当するように選択される。参照測定は実験室の簡単な装置で行われる。

【0009】

測定流の注入には、主に鉱物酸、特に希塩酸溶液が使用される。注入はこの発明の枠内で酸の配量を意味する。その場合、測定信号を通常のpH測定装置で評価できるように、酸の濃度と配量流をバイパスに入れる懸濁液の測定流に合わせる。注入個所からpH測定装置までの距離を測定流が進む滞留時間よりも長い測定時間間隔にわたり酸を連続的に一定体積流で測定流に添加すると有利である。注入個所とpH測定装置の間の流路内に、滞留時間を長くする流路スペース、好ましくは蛇管あるいは平行に流れる円管から成る円管の束の形をした流路スペースを入れる。流路スペースとしては、貫流する攪拌容器等も使用できる。

20

【0010】

測定精度と測定の信頼性を改良するため、この発明の他の構成では、流れ方向に間隔を設けて連続的に配置された複数のpH測定装置に測定流を通し、注入個所で酸を配量した後、その都度、測定個所でpH値の低下を測定し、測定個所毎に異なる滞留時間を計算に入れて注入個所から測定装置までの流路に対して設定されている参照測定からのデータと比較して、CaCO₃濃度を求め、次いでこの値から平均値を算出する。

30

【0011】**【実施例】**

以下、ただ一つの実施例を示す図面に基づきこの発明をより詳しく説明する。

【0012】

図1に示すように、排気ガスの脱硫装置の吸収装置1から予め指定された一定の測定流を配量ポンプ2によりバイパス導管3を経由して連続的にpH測定装置4に導き、懸濁液のpH値(以下では出口pH値と称する)を測定する。バイパス導管3を経由して連続的に導入される測定流にpH測定装置4の前の注入個所5のところで酸、好ましくはHCl水溶液を時間毎に注入する。この注入は、測定流が注入個所5からpH測定装置4までの距離を進む滞留時間より長い測定期間Tにわたり酸を連続的に一定の体積流Vで測定流に入れることである。酸の添加により測定流のpH値は低下する。pH測定装置4のところでは、図2に示すpH値の変化が測定される。出口pH値6と酸を注入した後にpH測定装置4で測定したpH値7の管の差pHは洗浄懸濁液のCaCO₃量の目安となる。注入個所5とpH測定装置4の間の流路に対する滞留時間を計算に入れて設定された参照測定からのデータと比較して、懸濁液のCaCO₃量を求める。

40

【0013】

50

参照測定には、一定に調節された CaCO_3 濃度の校正懸濁液を酸、例えば HCl 溶液と共に注入する。注入と共に時点 $t = 0$ で生じる pH 値の低下を時間に応じて測定する。これ等の測定値から関数、

$F(\text{CaCO}_3, \text{pH}, t_1)$

を形成する。この関数は校正懸濁液の CaCO_3 濃度を一定の時点 t_1 で pH 値の低下 pH に対応させる。図 3 にはこの依存性が示してある。 CaCO_3 濃度と pH 値の差 pH の間のほぼ直線状の依存性が生じることが分かる。測定流が注入個所 5 から pH 測定装置 4 までの距離を進む滞留時間に時点 t_1 が一致するようにこの時点 t_1 を決める。

【0014】

図 3 の実施例では、 100 cm^3 の HCl 溶液（濃度、 0.1 mol/l ）に 70 cm^3 の懸濁液を混ぜる。その場合、懸濁液の CaCO_3 濃度は $3 \sim 12 \text{ g/l}$ の間で変化する。常時攪拌して、出口 pH 値 6 に対する pH 値の低下を測定し、一分後に生じる差 pH ($t_1 = 1 \text{ 分}$) を CaCO_3 濃度に応じてき記入されている。図 3 から一分以内の pH 値の低下は、懸濁液の CaCO_3 濃度が大きくなれば、それに応じて大きくなることが分かる。

【0015】

この測定方法を使用する場合、測定流が注入個所 5 から pH 測定装置 4 までの距離を進む滞留時間は、関数 $F(\text{CaCO}_3, \text{pH}, t_1)$ の設定の基礎となる時間間隔 ($t = 0, t_1$) と正確に同じであることを保証する必要がある。この滞留時間は注入個所 5 と pH 測定装置 4 までの間の距離での測定流の流速と、流路の長さによって設定できる。注入個所 5 と pH 測定装置 4 の間の流路には、滞留時間を長くする、例えば蛇管 7 等の形の流れスペースが接続している。注入個所と pH 測定装置の間の滞留時間が $30 \sim 90$ 秒の間であれば適当である。

【0016】

この発明の枠内では、測定流を流れ方向に順次間隔を保って配置された多数の pH 測定装置を通して案内してもいる。注入個所で酸を配量した後、 pH 値の低下を全ての測定個所で測定し、参照測定からのデータと比較して CaCO_3 濃度に対する値を求める。注入個所から測定装置までの流路の滞留時間は pH 測定装置毎に異なる。その時の参照測定の設定でこのことを計算に入れる必要がある。次いで、濃度測定値から平均値を形成して CaCO_3 濃度を算出する。

【0017】

【発明の効果】

以上、説明したように、この発明の排気ガスの脱硫装置に適した測定方法により、自動化が可能で、企業の実際にとって常時十分正確な洗浄懸濁液中の CaCO_3 濃度を測定できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 排気ガス脱硫装置内にある洗浄懸濁液の CaCO_3 量を測定する測定装置の模式図、

【図 2】 測定流に酸注入を注入した後、測定装置の pH 測定装置のところで測定した pH 値の変化のグラフ、

【図 3】 懸濁液の CaCO_3 濃度と酸を注入した後の pH 値の測定された低下の間の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 吸収装置
- 2 配量ポンプ
- 3 バイパス導管
- 4 pH 測定装置
- 5 注入個所
- 6 出口 pH 値
- 7 pH 測定装置のところで測定した pH 値
- 8 蛇管

10

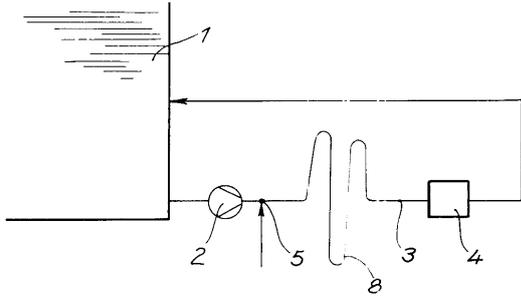
20

30

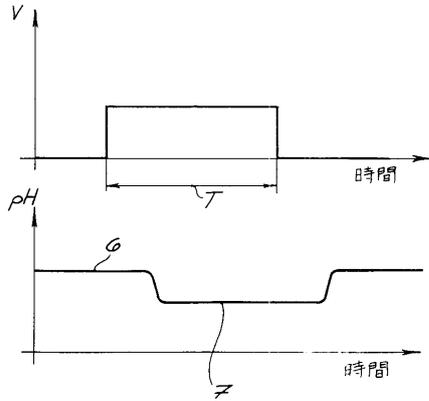
40

50

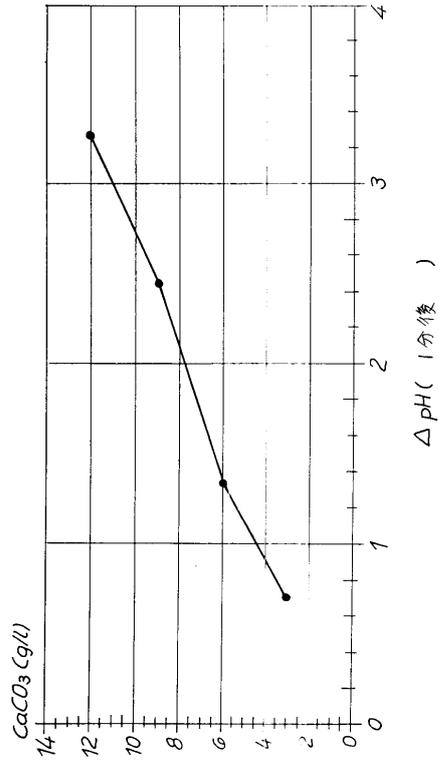
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 テオ・リッセ

ドイツ連邦共和国、5 9 3 6 8 ヴエルネ、フリードリッヒ - ヘッベル - ストラーセ、1 8

審査官 白形 由美子

(56)参考文献 特開平06 - 130049 (JP, A)

特開平09 - 101296 (JP, A)

特開昭60 - 222132 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 31/00-G01N 31/22

B01D 53/34