排煙脱硫システム

System of SO₂ Removal from Flue Gases

Recently, development of effective systems for SO₂ removal from flue gases has come to be strongly demanded by industries in their fight with air pollution by sulfur oxide, and several such systems have already been made available to date, each with its merits and demerits. At Hitachi, Ltd. researches in this field began in 1962 with the immediate objective of research set forth for the development of an activated carbon system. Since then Hitachi has been developing various systems besides the activated carbon type including semi-wet soda system, sodium sulfate system and dry gypsum recovery process. This article introduces these systems in outline, along with the history of development of each system.

吉田耕二* Kôji Yoshida 佐伯捨一郎** Suteichirô Saeki 関戸武喜*** Takenobu Sekido 南勇次郎*** Yûjirô Minami 菱沼孝夫**** Takao Hishinuma

1 緒言

近年の急激な工業の発展と集中化に伴い、公害対策が大きな社会問題となっているが、そのうちでも重油燃料の使用の急増に伴うイオウ酸化物による大気汚染の対策は早急に解決を迫られている重要な課題である。その解決手段として原油の低イオウ化、重質油脱硫、ガス化脱硫など種々の対策が考えられ、また一部実施されつつあるが、現状では技術開発面、経済面において諸種の問題をかかえており、すみやかにその効果を期待し得ない。このような周囲情勢から、各方面より排煙脱硫に対する期待が高まると同時に、各所でその開発が進められてきた。日立製作所においても、このような社会の要望にこたえるため、昭和37年に活性炭法の開発に着手したが、以来十年余を経た現在、半湿式ソーダ法、石灰石・石こう法など数種の方式を開発し、各界の広い需要に対応する態勢を整えつつある。

2 排煙脱硫システムの現況

2.1 排煙脱硫の問題点

排煙脱硫の本質的な技術的困難性は、きわめて大容量の排 ガス中からきわめて希薄なSO2を取り除くという点にある。 このために、その開発にあたってはビーカーテストによるプロセスの可能性の確認から始まって、小形連続実験装置、パイロットプラントを経て、大形試作機あるいは実用機に至るというステップを踏む必要がある。次に、排煙脱硫システムには非常に多くの方式があり、現在世界各国で進められている方式は実験室段階のものまで含めると数十方式に達する。各方式ともそれぞれ得失を有するが、実用上の問題点およびその対策については実際の運転によらねばならない。また、システムに対して要求される事項も需要先、あるいは周囲情勢の変動によって種々異なってくるので、一つの方式であらゆるニーズに適合させることは、現状では困難である。したがってシステムの開発にあたっては、いかなる方式を取り上げるか慎重に検討を行なう必要がある。

2.2 排煙脱硫に要望される事項

排煙脱硫システムに対しても,一般のシステムに対すると 同様に信頼性,性能および経済性が高いことが基本的命題と して要求されるが、さらに「副生品、廃棄物および排水の処理が容易で二次公害のおそれが少ないこと」が要求される。 これらの目標を達成するためには、用途に応じて種々の条件が要求されるが、共通的なおもな点をあげると次のとおりである。

- (1) プロセスが単純で保守運転が容易である。
- (2) 機器の腐食および摩粍の心配が少ない。
- (3) スケーリングおよび閉塞(へいそく)の心配が少ない。
- (4) 高い脱硫率が得られる。
- (5) 負荷変動に対する追従性が良く、かつ起動停止が容易である。
- (6) 大容量化が可能である。
- (7) 設置面積が小さい。
- (8) 使用ユーティリティが少ない。
- (9) 原料の入手および副生品の処理が容易である。
- (10) 二次公害のおそれが少ない。

2.3 排煙脱硫システムの各方式の概観

排煙脱硫システムには数多くの方式があるが、これらに対しては種々の観点からいくつかの分類法が行なわれている。まず、排ガス中のSO2を分離する段階において原理的に分類すると、次の4種類となる。

(1) 吸収剤による吸収法

アルカリ溶液(カセイソーダなど)またはアルカリスラリ (消石灰など)によりSO2を吸収し、亜硫酸塩もしくは硫酸 塩を生成する。あるいは、金属酸化物によりSO2を吸収し、 金属硫酸塩を生成する。

(2) 吸着剤による吸着法

主として活性炭による化学吸着で、SO2は硫酸として吸着される。

(3) 接触酸化法

触媒により SO_2 を酸化して SO_3 とし、さらに H_2O を吸収させて H_2SO_4 として分離する。

(4) 還元法

触媒により SO_2 を還元性ガス $(H_2, CO, H_2S$ など)によって還元しイオウガスとしたのちに、ガス温度を下げて粉末イ

オウとして回収する。

上記の4種類中で、多くの方式が試みられ、また実用化されつつあるのは(1)の吸収法および(2)の吸着法である。次に吸収剤あるいは吸着剤を再生する方法およびイオウ化合物を回収する方法によって、さらに次のように分類される。

(1) 非再生形

SO₂を捕集した反応生成物をそのまま使用,もしくは廃棄する方法。

(2) 再生循環形

SO₂を捕集した反応生成物を処理して,イオウ化合物を回収すると同時に吸収剤を再生する方法。

また一方、上記とは全く異なった観点からの分類として、一般に使用されている方法に、乾式および湿式の区別がある。これは上記の SO_2 を分離する段階における乾湿の状態による区分である。湿式法は乾式法に比較して方式が多く、吸収反応の面から見ると、次の3とおりに分類される。

(1) 中和吸収法

SO₂をアルカリと反応させ、そのまま亜硫酸塩とするか、あるいはさらに酸化して硫酸塩として除去する方法で、反応させるアルカリの種類によってさらにいくつかの方式に分けられる。

(2) 反応吸収法

亜硫ソウ(Na₂SO₄)もしくは亜硫安((NH₄)₂SO₄)を吸収剤とするプロセスで、前者の場合SO₂は亜硫ソウに吸収されて酸性亜硫ソウ(NaHSO₃)となる。この後の処理によってさらにいくつかの方式に分けられる。

(3) 吸収法

水(または希硫酸)を吸収剤としSO2を吸収し、空気で酸化して硫酸とするか、またはさらに石灰を加え石こうとする。

また湿式法を吸収部の構造面から見ると、多孔板塔、充てん塔、ベンチュリ、スプレイ塔、スクリーン式など種々の形式に分けられ、この構造によって、大容量化の可能性、圧力損失、負荷変動に対する追従性、除じん能力などの性能が大きく支配される。

2.4 日立排煙脱硫システム (DESOX)

日立製作所においては、昭和37年に活性炭法の開発に着手以来、現在までに大容量向きから小容量向きまでの各種の排煙脱硫システムを開発してきたが、これらに対してDESOXの呼称のもとにシリーズ化されている。次に、その開発の経過および現況について概説するが、表1は日立製作所排煙脱

硫システムの一覧を示すものである。

2.4.1 活性炭法 (DESOX - 400および300シリーズ)

わが国における火力発電所向けの排煙脱硫装置の開発は約 10年前にさかのぼるが、日立製作所は火力発電機器の一貫メ ーカーとしての立場から積極的にこの研究、開発に取り組ん だ。当時は、特に大容量装置については乾式法が本命と考え られていたが、これは排煙の拡散性が重んじられたためであ る。日立製作所では各種の方式について調査検討の結果、活 性炭のすぐれた吸着性能に着目し活性炭法を採用し、社内各 研究所において種々の基礎実験を行なった。この結果,吸着 塔の形式としては活性炭の損耗が少ないという点から固定床 式を、またSO2吸着後の脱着方法としては活性炭の燃焼の危 険性のない水洗式を採用して硫酸を回収することとした。こ の後、昭和41年には通商産業省工業技術院の大型プロジェク ト研究の開発テーマの一つとして取り上げられ、精力的に実用 化が進められた。その過程で回収硫酸の問題が取り上げられ るようになった。すなわち、将来の排煙脱硫の本格化に伴い、 その副生品としては今後の需要の伸びが期待される石コウを 回収すべきであるとの意見が支配的となってきた。大型プロ ジェクト研究のパイロットプラントでは硫酸回収を行ない, 近隣の肥料工場に販売していたが、このような動向に伴って 石こう回収方式の開発を進め、東京電力株式会社鹿島発電所 420,000Nm³/hプラントには石こう回収方式が採用された。現 在は、湿式法も処理ガスの再加熱によって拡散性を与えられ るので、火力発電所用にも湿式法が採用されつつある。しか しながら実績としては乾式法に一日の長がある。両方式の実 用性の比較については今後の運転結果に待たねばならず、活 性炭法についても現在さらに改良研究が進められている。

なお、乾式と湿式との長所をあわせ持った湿式活性炭法 (DESOX - 300シリーズ)についても並行して開発が進められており、すでに日立研究所における $200Nm^3/h$ のテストプラントによる性能試験によって、その実用化の見通しを得て、昭和47年12月から $3,000Nm^3/h$ のパイロットプラントによる運転研究を開始している。この方式は、粉末活性炭スラリを吸収液とし、排ガスとの向流接触により排ガス中の SO_2 を吸収除去する方法である。

 SO_2 は H_2SO_3 の形で吸収されるが、活性炭の触媒作用により直ちに酸化されて H_2SO_4 となる。 H_2SO_4 はスラリから分離回収され、スラリは循環使用される。

表 日立排煙脱硫システム(DESOXシリーズ) 大容量向きから小容量向きまでの広い用途に対して各種の方式を選定可能である。

Table	Ī	Hitachi	SO	Removal	System
I abic		HILAUIII	OO_2	Homovai	System

シリーズ名	方 式 名	吸収(着)剤	原料	副生品	おもな需要先
DESOX-100	ソーダーボウ硝法	亜硫ソウ	カセイソーダ	ボウ硝廃棄ボウ硝回収	一般産業用ボイラ ガラス工業
	ソーダ-石こう法	亜硫ソウ	石 灰	石こう	大中形産業用ボイラ
DESOX-200	半湿式ソーダ法	カセイソーダ	カセイソーダ	亜硫ソウ	パルプ工業
DESOX-300	湿式活性炭法	活 性 炭	水石灰石	硫 酸 石 こ う	開発中開発中
DESOX-400	乾式活性炭法	活性炭	水石灰石	硫 酸 石こう	事業用ボイラ
DESOX-500	石灰石-石こう法	石灰石	石灰石	石こう	事業用ボイラ

2.4.2 半湿式ソーダ法 (DESOX-200シリーズ) およびソーダ-ボウ硝法 (DESOX-100シリーズ)

火力発電所を対象とした排煙脱硫装置の開発に引き続いて, 一般産業界においてもその導入が検討されるようになった。 一般産業用として需要の多い中小容量の領域では, 建設費低 減の可能性が大きいことから湿式法が主流とされた。日立製 作所においても活性炭法に引き続き, 副生品を粉体で回収す る独自のアイディアに基づく半湿式ソーダ法の開発を行なっ た。このシステムは反応としては湿式であるが、排水を系外 に出さず, またアフタバーナ使用の必要もない点で乾式の特 長も有する。このシステムの回収副生品は亜硫ソウを主体と した粉体で、パルプの蒸解用に使用することができる。しか し、 亜硫ソウの供給過剰の見通しから、このシステムの成果 を基にソーダーボウ硝法を開発した。この方式では、生成し たボウ硝水溶液は通常廃棄されている。しかし, ガラス業界 のようにボウ硝を回収使用する要望のある場合には、日立製 品としてすでに多くの実績を有する日立ザンバイ(薄膜蒸発 器)を使用すれば粉体ボウ硝を晶析することができる。日立 製作所においては、ソーダーボウ硝法としてこのシステムと は別に、特に小形ボイラ用としてボイラと一体の設計を図っ た方式(DESOX-Y100シリーズ)の開発を進めていたが、最 近3,000Nm³/h のパイロットプラントによる試験を完了して 実用化の段階にはいった。このシステムでは, ユニット化さ れたベンチュリスクラバを用いており, 負荷に応じて使用本 数を決めるようになっている。また気液接触はベンチュリの ほか液中気ほう化装置および特殊波板充てん層により行なう ため、負荷の変動があっても相補って平均化した高い脱硫率 を維持でき、除じん率も高い。ソーダーボウ硝法では高価な カセイソーダ原料を再生使用せず,また通常生成ボウ硝は廃 棄しているため運転経費は高くなるが、建設費は他の方式に 比較してかなり安いため特に中小容量向きと考えられてきた。 しかし、ボウ硝廃棄についても将来規制が加えられることが 予想されており、日立製作所ではソーダ-ボウ硝法をさらに 発展させたソーダー石こう法を開発した。このシステムにお いては、SO2吸収液はカセイ化工程に送られ、消石灰と反応 してカセイソーダと亜硫酸カルシウムとなる。再生されたカ セイソーダは吸収工程に戻して循環再使用し, 亜硫酸カルシ ウムは酸化工程で空気酸化させ石こうとする。

2.4.3 石灰石-石こう法 (DESOX-500シリーズ)

日立製作所においては上記のように社会の要望にそって新 しいシステムを開発してきたが、電力界における湿式排脱検 討の気運に応じて昭和47年春にアメリカのBabcock & Wilcox 社が開発した湿式石灰石法を導入した。この方式の実用 機としてはCommonwealth Edison Co.のWill County 発電 所の176MWボイラに1号機が設置され、昭和47年2月から運 転を開始しているが、さらにKansas City Power & Light Co.のLa Cygne 火力発電所の850MW ボイラ用が同年11月よ り試運転にはいっている。日立製作所ではこの導入技術に自 社開発の石こう回収プロセスを付加して石灰石 - 石こう法の 確立を図ってきたが、同年12月には3,000Nm³/hの一貫パイロ ットプラントを建設し、実用化のための確認試験を行なって いる。このシステムでは吸収液として安価で取り扱い容易な 石灰石のスラリを使用しているが, 吸収塔の構造に特別の工 夫を加えることにより、広いSO2濃度領域において90%以上 の高い脱硫率を得ている。また吸収塔、冷却部、循環タンク、 デミスタ, アフタバーナなどをコンパクトかつ立体的に配置 したモジュール方式を採用することによって、設置スペース は他方式に比べてきわめて小さくなっている。

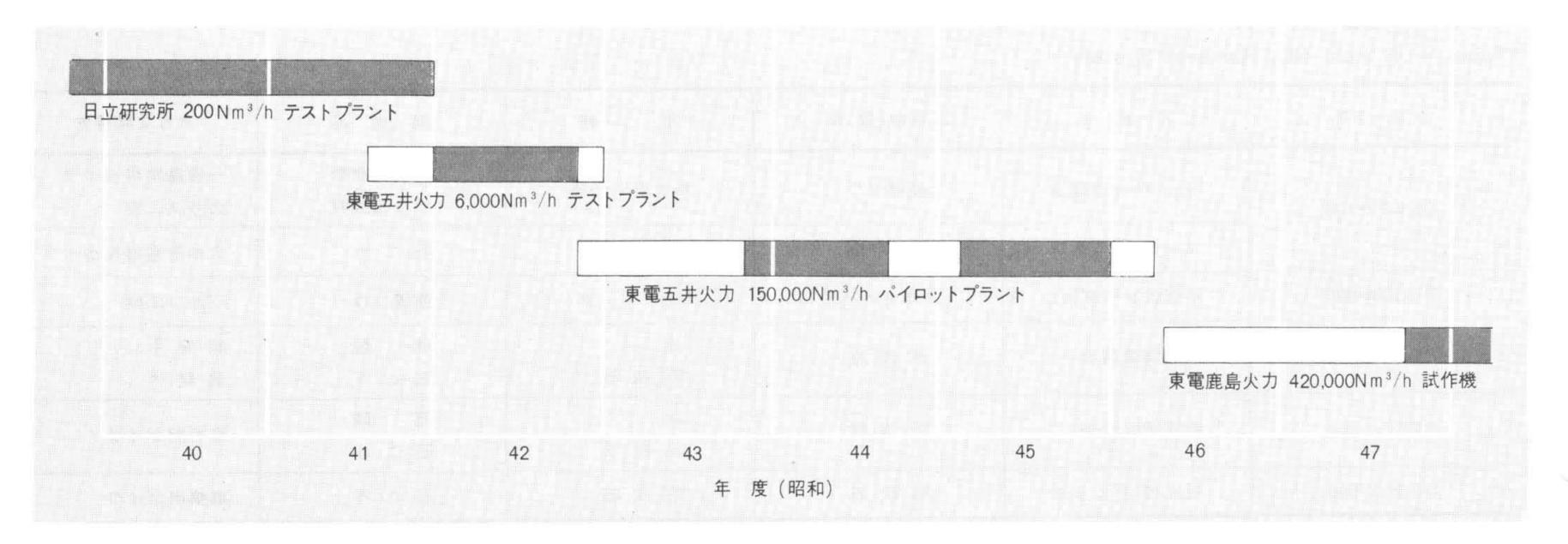
3 乾式活性炭法 (DESOX-400シリーズ)

3.1 開発の経過

すでに2.において述べたが、日立製作所では火力発電所を対象として昭和37年より活性炭法の開発に着手し、その調査および基礎研究を進めてきたが、引き続き東京電力株式会社および財団法人工業開発研究所と共同で実用化への研究を開始した。図1は開発の経過を示すものである。昭和41年度から通商産業省工業技術院の大型プロジェクト研究の開発テーマの一つとして本活性炭法が採用され、これに基づく委託研究を東京電力株式会社と共同で受託した。委託研究の第一段階として昭和42年1月に6,000Nm³/h(2MW相当)のテストプラントを東京電力株式会社五井火力発電所に設置し、同年11月まで試運転を行ない、プロセスの妥当性を確認し予定どおりの成果を得た。委託研究の第二段階として翌43年10月に、150,000Nm³/h(55MW相当)のパイロットプラントを同所に設置し、スケールアップに伴う諸問題ならびにボイラとの組合せ運転などについてその特性を究明し、同44年9月に所期の

図 | 乾式活性炭法開発の経過 小形のテストプラントからパイロットプラントを経て420,000 Nm³/hの試作機に 到達した(斜線部分は運転研究期間を示す)。

Fig. I Development of Activated Carbon System



目的を達成して本委託研究を終了した。

本方式の実用化について、さらに長期の運転による機器の信頼性および活性炭の経年変化などの確認を行なうため、工業技術院から上記150,000Nm³/hパイロットプラントを借用し、引き続き運転研究を行ない、昭和45年12月に予定どおり研究を成功裏に完了することができた。以上、一連の試験研究を経て本活性炭法の技術を確立し、次の実用規模の設計段階にまで到達した。昭和46年に東京電力株式会社より鹿島火力発電所3号罐(かん)用に420,000Nm³/h(150MW相当)の試作機を受注し、これまでの研究の成果を総合して設計製作を行なったが、昭和47年9月末に官庁試験に合格し、本格的に運転を開始した。以降好調に運転を継続し、計画値を満足する性能が確認されるに至っている。

3.2 原 理

活性炭は、多孔質で表面積がきわめて大きくSO2ガスをよ く吸着する。燃焼排ガスのように、O2およびH2Oが共存する 場合は、SO2ガスは単なる物理的吸着にとどまらず化学的吸 着が行なわれ、その吸着量は非常に大となる。図2は共存が スによるその吸着量の相違を示すものである。活性炭に吸着 されたSO2はO2の存在によって酸化されてSO3となった後、 H₂Oと反応してH₂SO₄となり、これがさらに水分により希釈 され最終的には約70%程度の硫酸として活性炭に吸着される。 この状態の活性炭を水洗すれば、H2SO4は脱着され、活性炭 はSO2吸着前の状態に戻ってくり返し使用が可能となる。以 上が本活性炭法の根幹をなす原理である。実際のプロセスに おいては図3に示すように、SO2ガスを除去する吸着工程、 活性炭を再生すると同時にH₂SO₄を取り出す水洗脱着工程お よび取り出した希硫酸を処理する硫酸処理工程から成る。硫 酸処理工程としては通常, 硫酸を濃縮して回収する方法, あ るいは石こうとして回収する方法の2方法が採用される。

3.3 特 長

本活性炭法の開発にあたっては,発電プラント全体との協

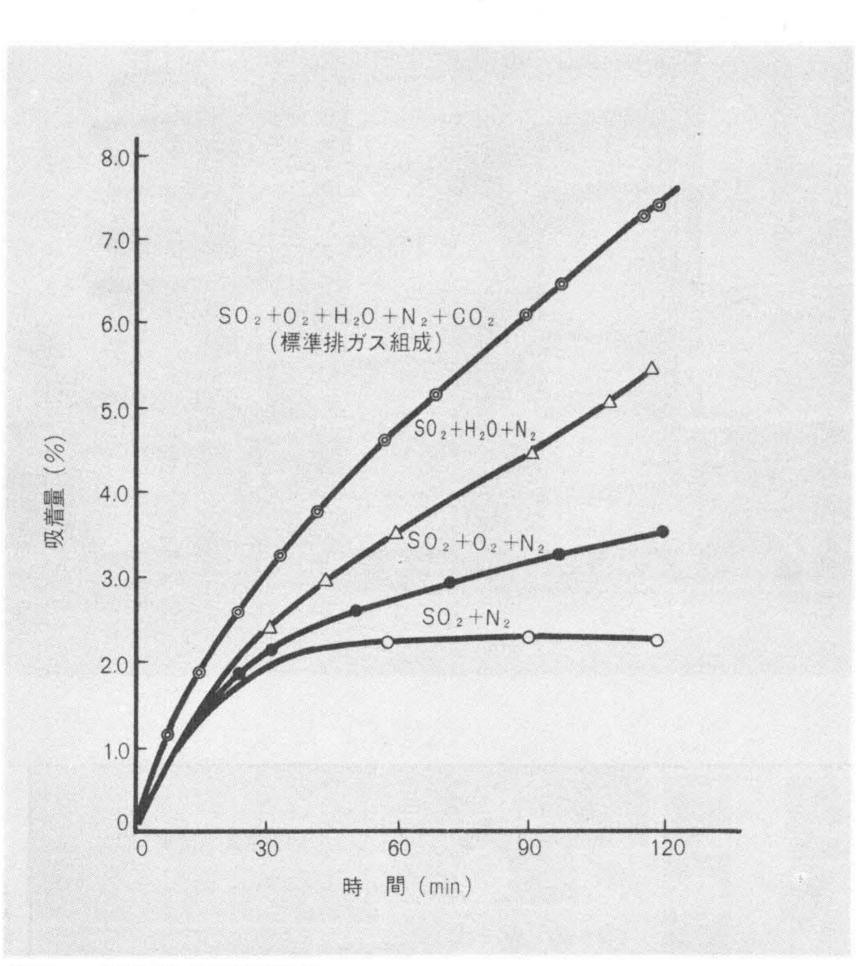


図2 活性炭の吸着特性 活性炭のSO2吸着量は,SO2が単独に存在する場合に比して,O2およびH2Oが共存する場合には飛躍的に増大する。

Fig. 2 Adsorption Ability of Activated Carbon

調において信頼性、安全性および二次公害発生阻止などに十 分な考慮を払っている。本法の特長は次のようなものである。

(1) 高い脱硫率

特殊の高性能な活性炭の化学吸着性能を利用しており、高い脱硫率が得られる。特にSO2の低濃度領域においては他の方式では得られない高い脱硫率を示している。

(2) 低廉な運転経費

活性炭は水洗脱着式のため化学的消耗がなく、かつ固定床式のため機械的消耗も極少であり、また特殊な薬品使用の必要がなく、さらに装置出口の排ガス温度は 100℃ 以上を保つので、ガス再熱器の設置は不必要となり、そのため燃料費は不要となる。

(3) 容易な運転操作

プロセスが簡単で、制御上むずかしいマッチングが不要であり、また起動、停止に特別の操作を必要としない。したがって、自動化が容易である。

(4) 容易な副生品の処理

副生品は希硫酸として取り出されるが,これを濃縮して回収することも,また石こうとして回収することも容易である。

(5) 少ない使用水量

乾式であるため排ガス中に飛散する水は少なく,また洗浄水はくり返し使用することにより少量の水で水洗工程が行なわれるので,使用水量は少なくて済む。

(6) 少ない二次排水

運転中の連続ブロー,あるいは停止時の処理ブローは少なく,系外へ出る排水は少ない。

(7) 高い安全性

本プロセスで使用される物質および生成する物質は、すべて取り扱い容易なものである。また活性炭の着水点は 400 ℃以上であり、かつ水洗工程を有するため燃焼などの危険がない。

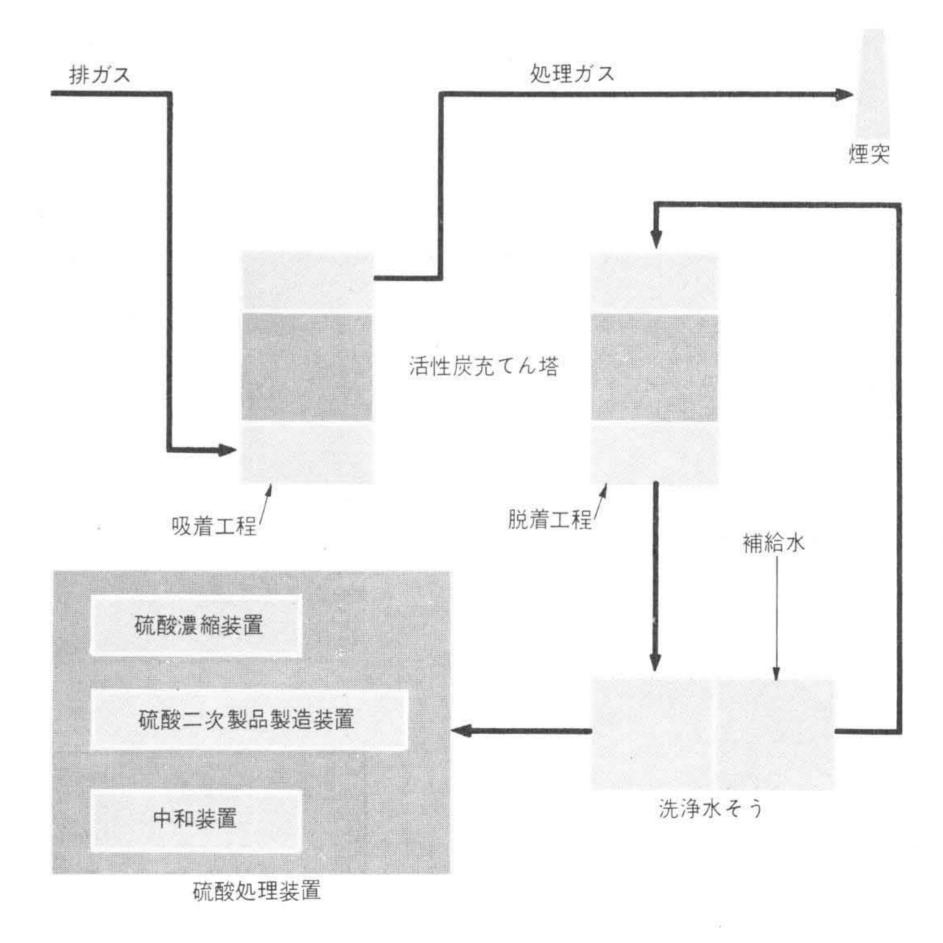


図3 乾式活性炭法の基本プロセス 吸着,脱着,硫酸処理の三つの工程から成り立っている。

Fig. 3 Principal Process Diagram of Activated Carbon System

3.4 装置の構成

排ガスは固定床式活性炭充てん塔を通り、ここでSO2の吸 着浄化が行なわれる。充てん塔は数個から構成され、各充て ン塔はガスおよび洗浄水の切換えによって、それぞれ吸着、 水洗脱着の各工程を順次くり返し連続的に排ガスの脱硫を行 なう。水洗脱着工程では,活性炭層に洗浄水を循環注水する が、この洗浄水はくり返し使用することにより補給水量を少 なくし、しかも硫酸濃度を高めることができる。すなわち洗 浄水そうは数個に区分され,活性炭の洗浄は硫酸濃度の高い 水そうから行なわれる。また洗浄後に洗浄水はしだいに硫酸 濃度の高い水そうに移動され, 最後は硫酸処理工程に送られ る。装置の構成はこの基本工程に基づくが、処理する排ガス の量, 性状, 副生品の選定などにより若干異なる。東京電力 株式会社鹿島水力発電所3号罐に設置した420,000Nm³/hの設 備について述べると次のとおりである。まず計画条件は,

処理ガス量 $420,000 \text{Nm}^3/\text{h}$ 800ppm 入口SO2濃度

脱硫率 80%以上

入口ガス温度 135°C

入口ダスト量 30mg/Nm³以下

副生品 石こう

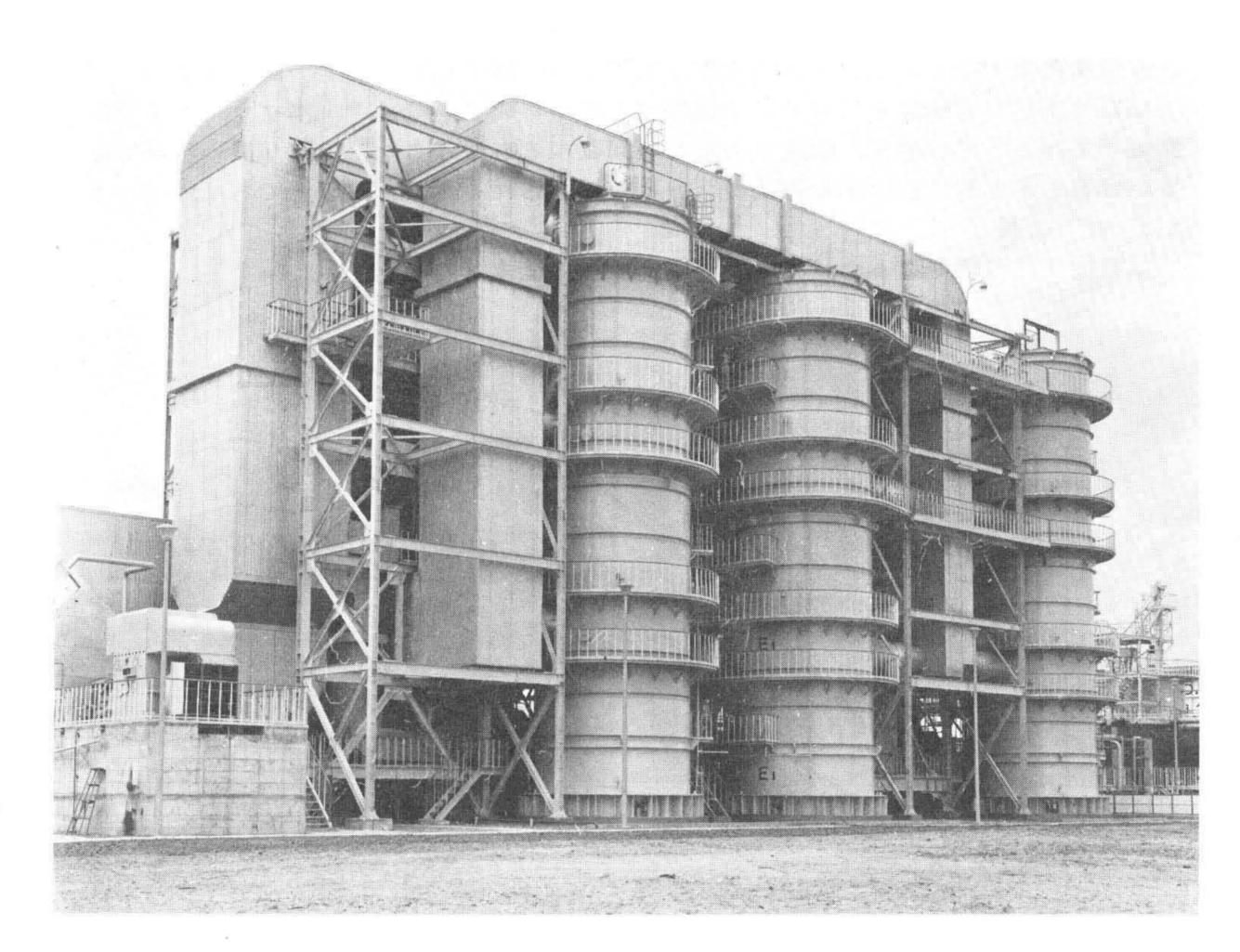
活性炭を充てんした脱硫塔は6塔から成り、ボイラ出口に 設置された電気集じん装置出口煙道から分岐した排ガスが、 脱硫装置用ブロワで昇圧され、各塔に並列に導入される。脱

硫塔で脱硫された排ガスは、煙突入口煙道に送られる。図4 は,本脱硫塔の外観である。水洗系は,洗浄水そう,洗浄水 貯蔵水そう、ポンプおよび切換バルブから成り、活性炭層を 硫酸濃度の高い洗浄水から順序に硫酸濃度の低い洗浄水で洗 浄するシーケンシャルな切換運転が行なわれるようになって いる。活性炭は一定時間ガスを吸着すると、ガスはしゃ断さ れて水洗脱着が行なわれ、その後再び吸着工程に入る。

洗浄水貯蔵水そうに回収された希硫酸は, 石こうの反応そ うへ送られ, 別に送られてくる石灰石スラリと反応して石こ うとなる。石灰石スラリは、石灰石を湿式ミルによって粉砕 することにより、あらかじめ石灰石スラリタンクに貯蔵され る。石こうのスラリは反応そうから遠心分離機へ送られて脱 水される。脱水された石こうは、ベルトコンベヤにより石こ う倉庫へ運ばれ貯蔵されるが、ろ過水は沈降そうへ送られて 固形分が分離される。沈降そうで処理されたろ過水の一部は、 石灰石スラリ系に戻って再使用され、残りは廃棄される。設 備としては、このほかに、電気計測室、補機室、石灰石置場 などがある。図5は、これらの全体の配置を示すものである。 本図からわかるように、脱硫塔および水洗系機器のほかに、 石灰石置場,石こう倉庫,電気計測室などの付帯設備のスペ ースが、相当大きな割合を占めている。

3.5 運転実績

本活性炭法は前述したように, すでに東京電力株式会社 五井火力発電所のパイロットプラントにおいて所期の性能を

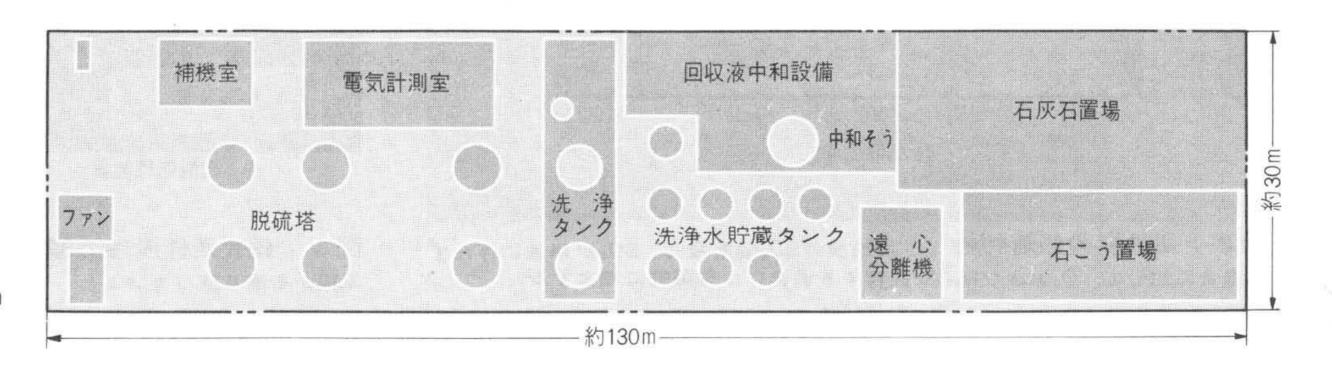


乾式活性炭法脱硫塔の外観 東京電力株式会社鹿島発電所420,000Nm³/h 装置を示す。

Fig. 4 Desulfurizing Tower of Activated Carbon System

乾式活性炭法プラント配置図 東京電力株式会社鹿島火力発電所420,000 Nm³/hプラント配置図を示す。

Fig. 5 Layout of Activated Carbon System



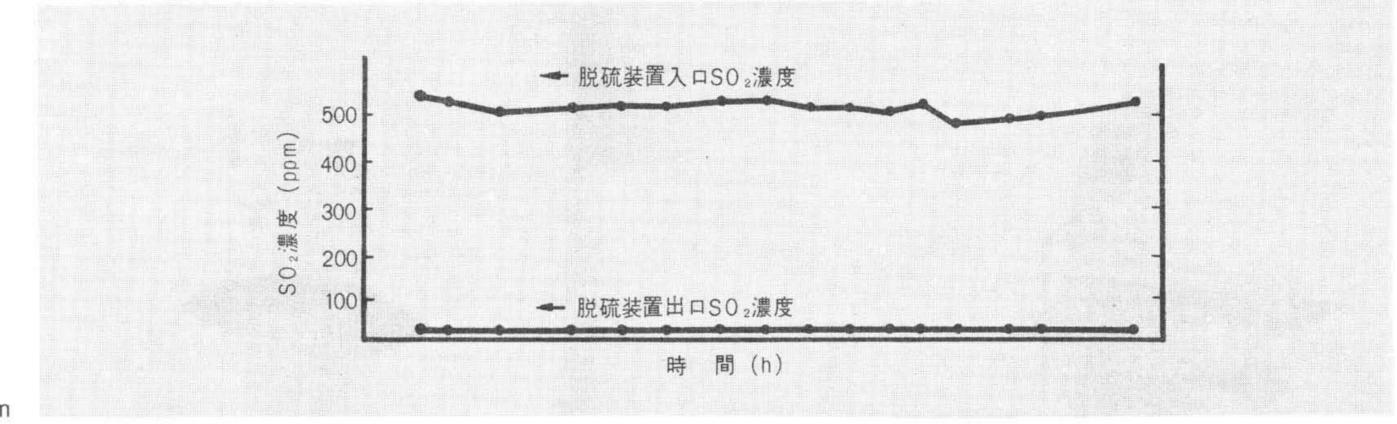


図 6 乾式活性炭法の脱硫性能 試作機運転データの一例を示す。

Fig. 6 Operating Performance of Activated Carbon System

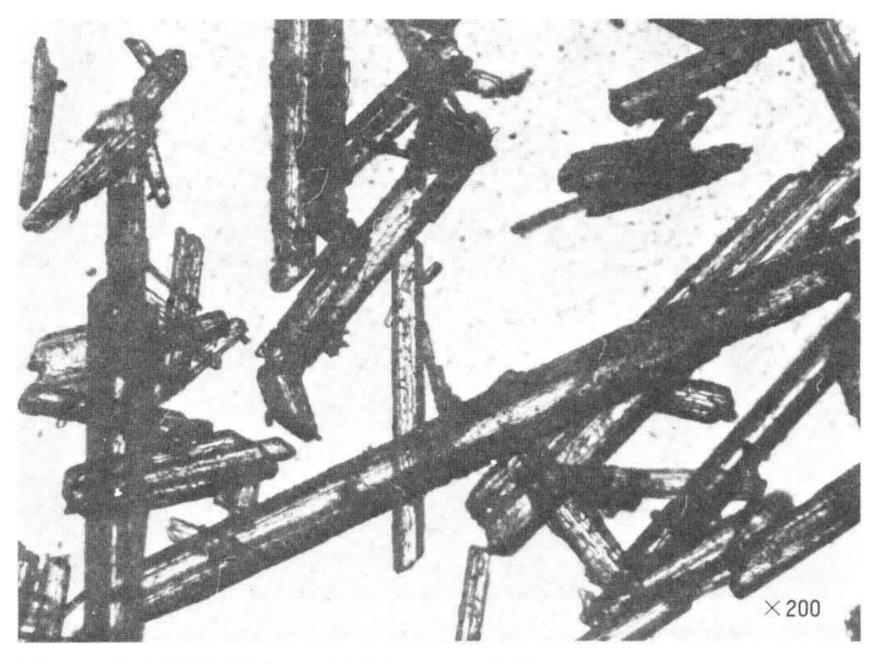


図7 乾式活性炭法の回収石こうの性状セメント用として引き取られている。

良い結晶のものが得られ

Fig. 7 Micrograph of Gypsum Recovered from Activated Curbon System

確認しており、鹿島火力発電所3号罐の420,000Nm³/hの設備 は、これまでの成果を反映させて建設したものであることか ら好結果が期待されていたが、昭和47年9月5日に通煙して 後、計画値を満足する性能を示し、9月29日の官庁試験に合 格して順調に運転にはいった。運転開始時の脱硫性能の一例 を図6に示すが、計画値を上回る性能を示している。また、 その後現在までの測定においても, 運転開始時とほとんど 変わらぬ性能を示しており,長期間の性能維持に対しても明 るい見通しを持っている。圧力損失などそのほかの特性も計画 値を満足しており、安定した運転が続けられている。副生石 こうについては、図7に示すように、良い結果が得られてお り、セメント用として引き取られている。9月初めの通煙開 始以来,装置が停止したのはわずかであり,9月29日の官庁試 験以降は装置の故障による停止はなく, 非常に高い稼動率を 示し、現在に至っている。今後、昭和48年春のボイラ定期検 査時の点検およびそれ以降の運転状況を見守って行くことに より, 本装置の信頼性および特性の経年安定性を確認して行 きたい。

3.6 今後の方向

大気汚染に対する規制は、今後ますますきびしくなることが予想され、特に一部の過密地区では、相当の低イオウ油を使用してもさらに排煙脱硫装置の設置が必要とされることが想定される。活性炭法はさきに触れたように、特にSO2の低濃度領域において高い性能を示すと同時に、経済性も向上する特長を有しており、今後ともこの特長を生かして改良を続ける必要がある。改良の基本目標として、性能の向上のほか、

配置スペースの縮小化および経済性の追求が望まれているが、すでに各種の実験研究によっていくつかの成案を得ており、次の計画に備えて具体化を推進中である。たとえば、活性炭の性能向上、新材料の導入、脱硫塔径の拡大による塔数の減少、乾式石こう製造プロセスの開発などであり、いずれも上記目標の達成に有力な手段である。特に乾式石こう製造プロセスについては5においてその内容を紹介する。また本活性炭法をボイラ用のみならず、他の各種燃焼炉にも適用するため、それぞれの条件の分析とその対応策について検討中である。

4 半湿式ソーダ法およびソーダ - ボウ硝法 (DESOX-200および100シリーズ)

4.1 開発の経過

2において述べたように日立製作所では火力発電所を主対象として開発した活性炭法に引き続いて、一般産業界向けとしてのシステムとして、まず半湿式ソーダ法の開発を行なった。昭和44年には日立製作所日立研究所において小形装置による研究を完了し、翌45年より1,600Nm³/hのパイロットプラントによる運転研究を行なった。またこの製品化のため、昭和46年7月には25,000Nm³/hの実用規模のパイロットプラントを十条製紙株式会社十条工場に設置し、同社と共同で1年間の連続運転を行ない、実用化に成功した。翌47年10月には同社都島工場に100,000Nm³/hの装置を納入し(図8)、運転を開始した。また、この半湿式ソーダ法の成果を基にしてソーダーボウ硝法の開発に着手し、昭和47年5月には1,500Nm³/hのパイロットプラントを建設し、実用化のための各種データを得て、ブリヂストン株式会社上尾工場および那須工場にそれぞれ23,500Nm³/h(図9)、60,000Nm³/hの装置を納入した。

4.2 システムの説明

4.2.1 半湿式ソーダ法

図10は半湿式ソーダ法のフローシートを示すものである。 本方式は次の二つの工程から成り立っている。なお本装置に 関しては方式の基本特許を含み15件の特許を申請中である。

(1) 脱硫工程

ボイラの排ガスは押込ファンによりダクトを通って脱硫塔に導入される。脱硫塔の内部には排ガスと吸収液とを良好に接触させる気液混合器が設けられている。吸収液には通常カセイソーダを用い、貯そうおよび調整装置により自動的に所定の濃度に調整され、フイードポンプにより脱硫塔の混合器に送られる。吸収液として、カセイソーダ水溶液を用いる場合は次の脱硫反応が生ずる。

$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$
 ······(1)

$$SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O \cdots (2)$$

同時に排ガス中の炭酸ガスおよび酸素により次の副反応を

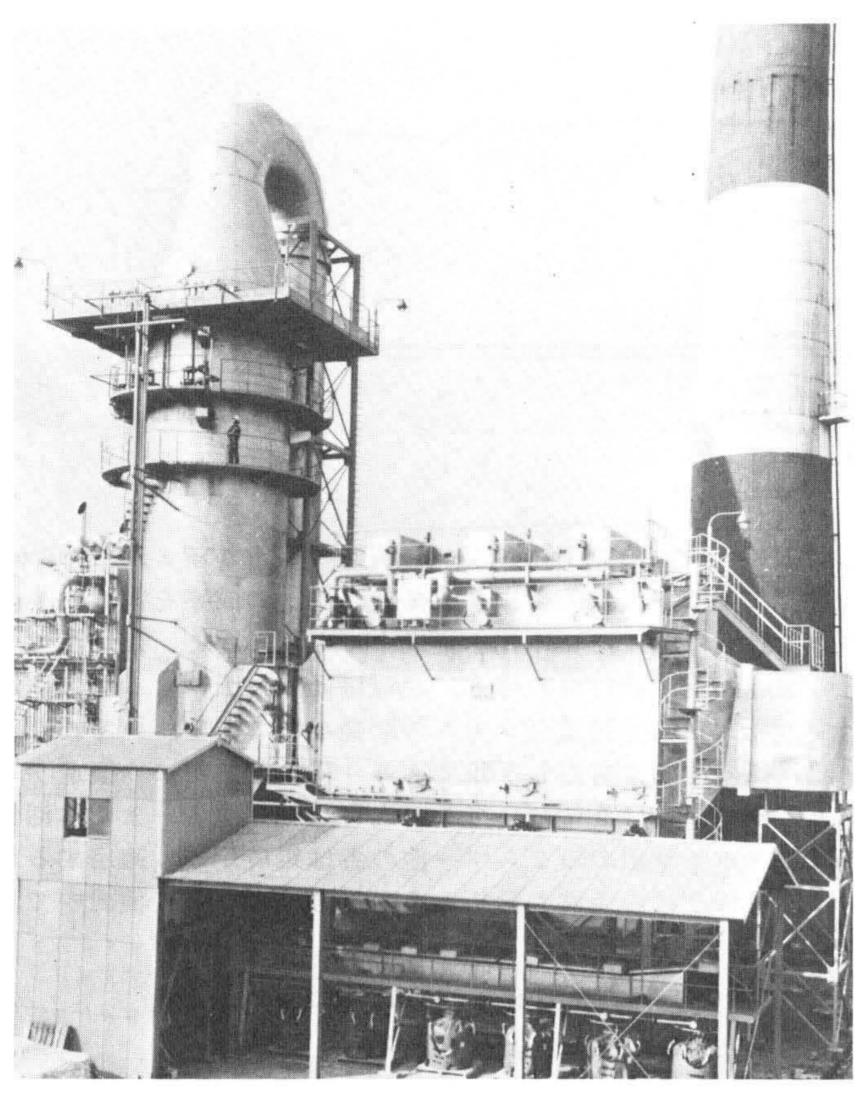


図 8 十条製紙株式会社都島工場納め半湿式ソーダ法排煙脱硫装置 2号機(容量100,000Nm³/h)を示す。

Fig. 8 Semi-Wet Soda System for Jujo Paper Co., Ltd. Miyakojima Work

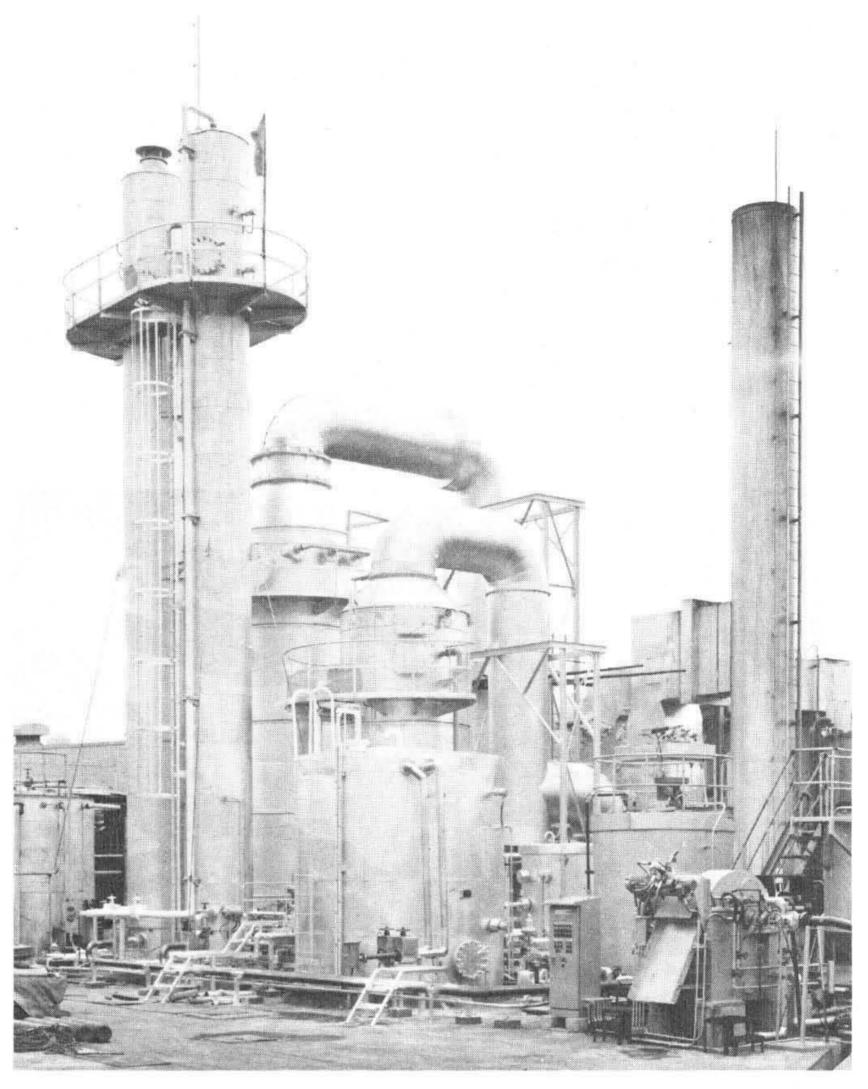


図9 ブリヂストンタイヤ株式会社上尾工場納めソーダーボウ硝 法排煙脱硫装置 1号機(容量23,500Nm³/h)を示す。

Fig. 9 Sodium Sulfate Waste System for Bridgestone Tyre Co., Ltd. Ageo Work

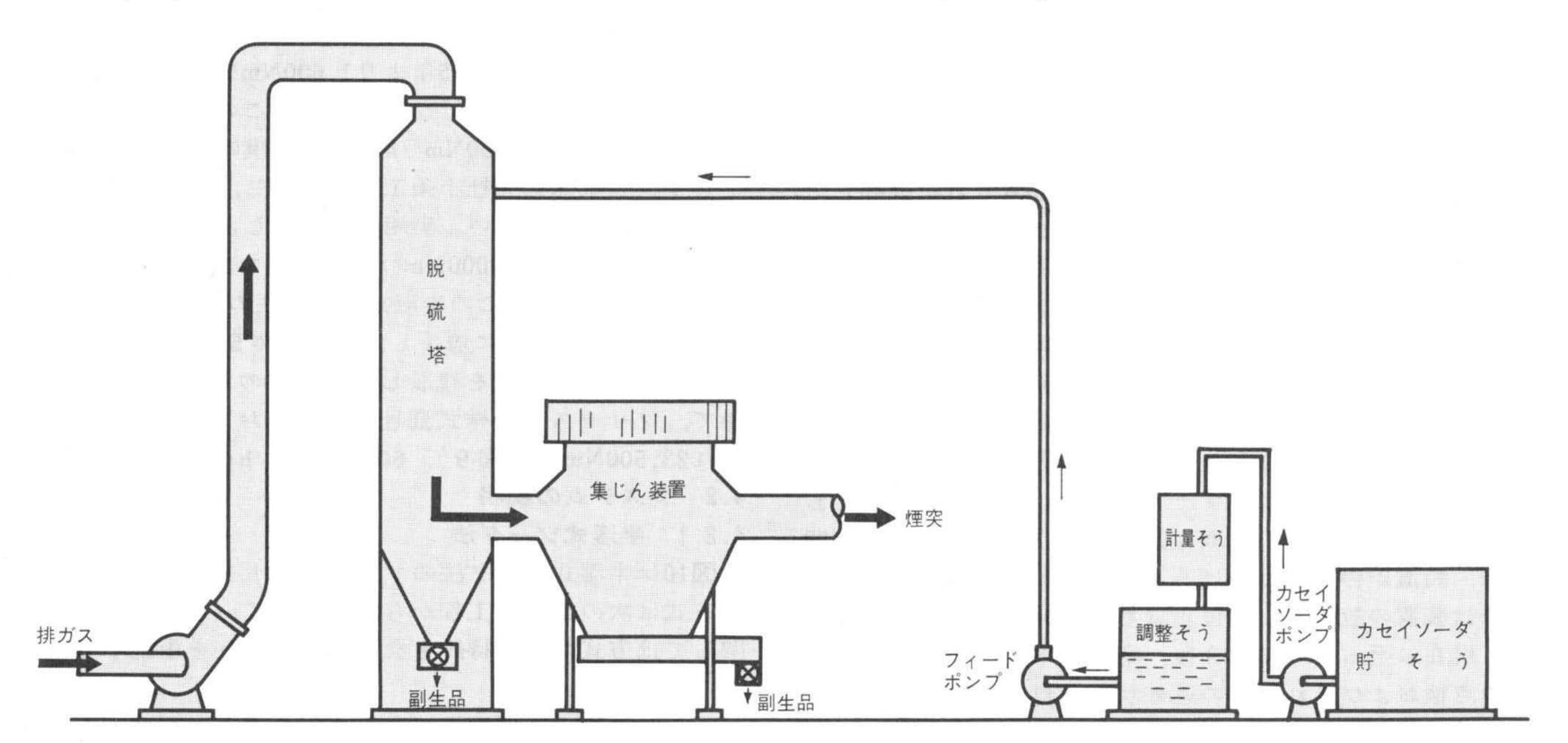


図10 半湿式ソーダ法排煙脱硫システムフローシート 複雑な液の循環, 処理がなく, プロセスが非常に単純である。 Fig. 10 Flow Diagram of Semi-Wet Soda System

生ずる。

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$
(3)
 $Na_2SO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2SO_4$ (4)

これらの反応と同時に排ガスの有する顕熱により水分が蒸発し,反応生成物は完全な粉体となる。

(2) 集じん工程

脱硫工程にて生成した粉体を捕集するため、集じん装置を用いる。集じん装置としては、マルチサイクロン、バグフィルタ、電気集じん装置などの中から選定して使用し、排ガス中の含じん量を規制値以下にする。

4.2.2 ソーダ - ボウ硝法

図10はソーダ・ボウ硝法のフローシートを示すものである。 本方式は次の四つの工程から成り立っている。

(1) 吸収, 脱じん工程

本工程では排ガス中の SO_2 および SO_3 をカセイソーダ水溶液を用いて吸収除去すると同時に、排ガス中の煤塵(ばいじん)も洗浄除去する。冷却器はガスの冷却と SO_2 および SO_3 の一部除去を行なうもので、ボイラ排ガスは押込フアンにより冷却器に入る。一方、冷却ポンプで送られてきた吸収液はスプレイノズルでスプレイされ、ガスと並流して脱じん吸収塔に入る。この間に次の反応が行なわれる。

$$SO_2+Na_2SO_3+H_2O \rightarrow 2NaHSO_3 \cdots (5)$$

 $SO_3+2Na_2SO_3+H_2O \rightarrow 2NaHSO_3+NaSO_4 \cdot (6)$

排ガスは脱じん吸収塔にはいってから特殊多孔板の開口部より上部に向かって噴出する。一方、塔頂部からは循環ポンプで送られてきた吸収液が降下してくる。多孔板上ではこの2流体が接触して、気液泡沫(ほうまつ)層を形成する。この泡沫層を排ガスが通過する間に、前記(5)および(6)式の反応によりSO₂およびSO₃がほぼ完全に吸収除去される。またばいじんも同時に洗浄除去される。

(2) アルカリ調整工程

循環液は脱硫後は酸性亜硫酸ソーダとなるので, カセイソーダを加え, 亜硫酸ソーダ溶液にして, 吸収液として循環する。

$NaHSO_3 + NaOH \rightarrow NaSO_3 + H_2O \cdots (7)$

吸収液のpHを調整しながらカセイソーダの添加が行なわれる。脱硫率を上げるためにはpHを高くすると効果はあるが、その反面、 CO_2 の吸収が行なわれやすくなり、カセイソーダの消費量が増大するため、適当なpHを選定する必要がある。

(3) 白煙防止工程

脱じん吸収塔では排ガスは断熱冷却され、ほぼ飽和状態で出るため、これを大気に放出すると、水蒸気凝縮により白煙を発生する。この白煙を防止するためにアフタバーナで再加熱し、通常130℃以上で放出する。

(4) 排液処理工程

吸収液はそのまま放流すると、亜硫酸ソーダにより高いCOD(化学的酸素要求量)値を示し、排水規制上問題となる。これを解決するために放流液を酸化塔に送り、ここで空気を塔底より吹き込み、特殊分散板によって微細な気泡として液との接触を良好にし、ボウ硝に酸化させる。またこれにより、pHも規制値内に抑制される。

$$Na_2SO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2SO_4 \cdots (8)$$

次に排ガス中のばいじん(おもにスート)は脱じん吸収塔で 捕集されるので、このスートが排液中に入り、SS(固体浮遊 物)規制の対象となる。したがって、酸化塔を出た液をスート分離装置にてろ過分離を行ない、スートを取り扱い容易な 固体として廃棄する。このような処理により、排液はpH、 COD、SSなどの排水基準をすべて満足した無色透明な液と して放流される。

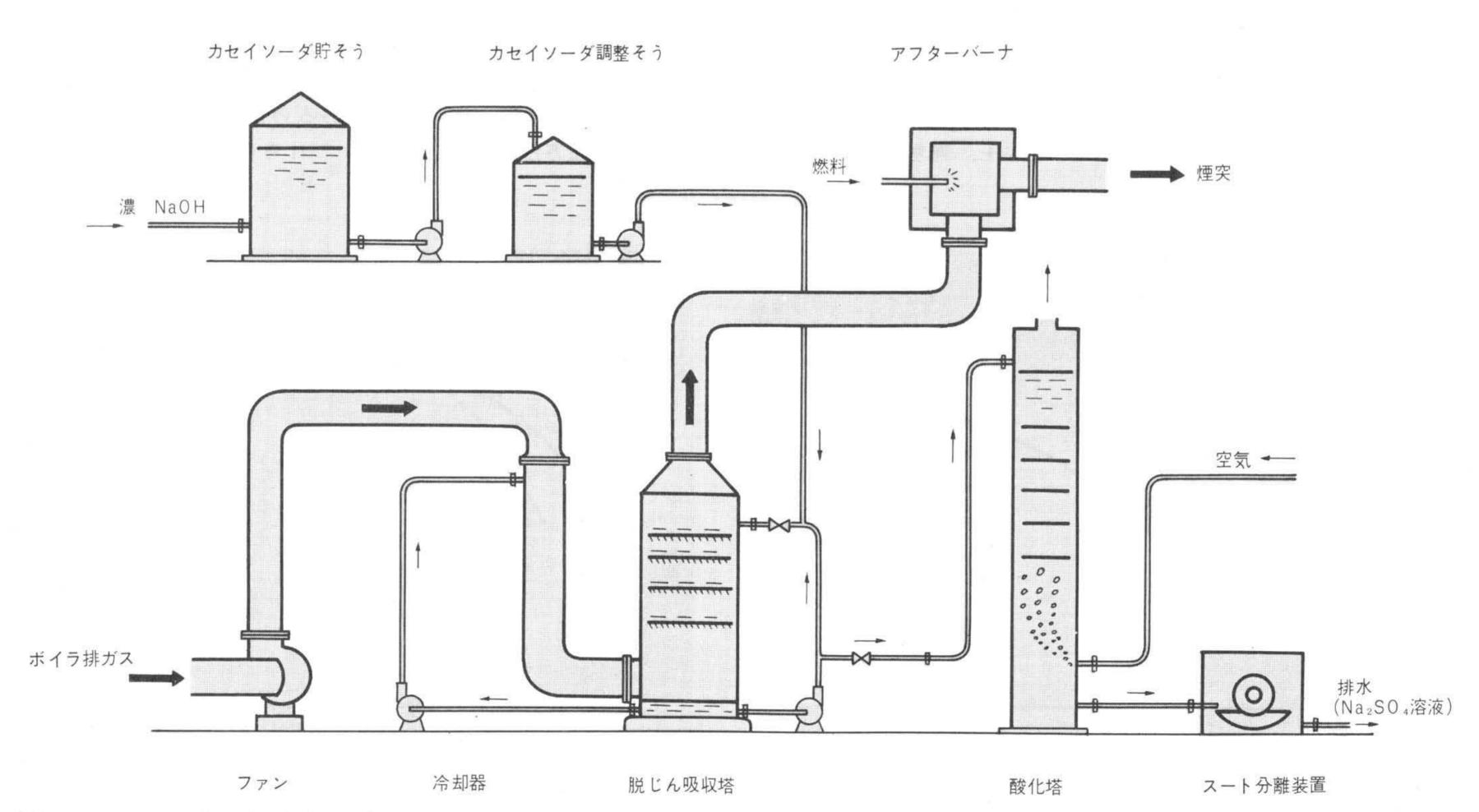
4.3 性能と特長

4.3.1 半湿式ソーダ法

半湿式による脱硫率は次の諸因子の影響を受ける。

- (1) 排ガス入口温度 160~220℃が適当である。
- (2) SO2濃度 濃いほど良好である (通常1,000~1,500ppm)
- (3) カセイソーダ濃度 $5 \sim 10\%$ 程度が適当である。

通常は排ガス中の SO_2 量と化学的に当量のカセイソーダ量(当量比1)を標準とし、使用条件に応じて当量比0.8~1.2の間で運転を行なう。図12は、カセイソーダの供給量と脱硫率との関係の一例を示すものである。煙突出口の含じん量につ



図II ソーダーボウ硝法排煙脱硫システムフローシート (1)吸収, 脱じん (2)アルカリ調整 (3)白煙防止 (4)排液処理の四つの工程から成り立っている。

Fig. II Flow Diagram of Sodium Sulfate System

いては、電気集じん器またはバグフィルタを使用すれば、現在における特別排出基準の0.05g/Nm³を十分満足させることができる。

このシステムのおもな特長は次のとおりである。

- (1) 脱硫塔の構造はきわめて簡単であり、また中和反応であるため特殊な耐食材やライニング加工を必要とせず、普通 鋼にて製作可能である。
- (2) 吸収液は水溶液として使用されるが、副生品は粉体として回収され、二次公害のおそれのある液は排出されない。 したがって副生品の貯蔵、処理、輸送などがきわめて便利 であり、特に副生品の処理を別の場所で行ないうることは 大きな特長である。
- (3) 湿式に比べて排ガスの温度が高く(100℃前後),水蒸気による白煙を生ぜず,また大気中への拡散が良好である。
- (4) 圧力損失は電気集じん器を使用した場合, 30mmAq程度 と小さいため、ファンの動力消費が小さいうえ、安定運転 が容易である。
- (5) 複雑な液の循環,処理がなく,プロセスが単純であり, 特別な運転要員が不要である。
- (6) 据付面積が小さい。

4.3.2 ソーダーボウ硝法

本方式では全体のシステムのバランスについて十分配慮すると同時に各構成機器にそれぞれ特長を持たせているが、次にその概要を述べる。

(1) 脱じん吸収塔

この塔には特殊多孔板を採用し、少ない圧力損失(80mmAq以下)で高い脱硫率(95%以上)が得られる。図13は負荷変動と脱硫率との関係の一例を示すものであるが、これにより幅広い負荷変動に対しても十分な追従性を有することがわかる。

(2) 酸化塔

空気を吹き込んでの酸化は,一般に加圧して酸素分圧を高くして行なうか,酸化触媒を使用して行なう場合が多い。しかし,加圧による場合は,圧力容器としての取扱いを必要としたり,空気圧縮機の動力が増加するなどの不利な点を生じ,また触媒使用の場合は,たとえば重金属イオンによる二次公害の心配が生ずる。本システムでは常圧,無触媒での空気酸

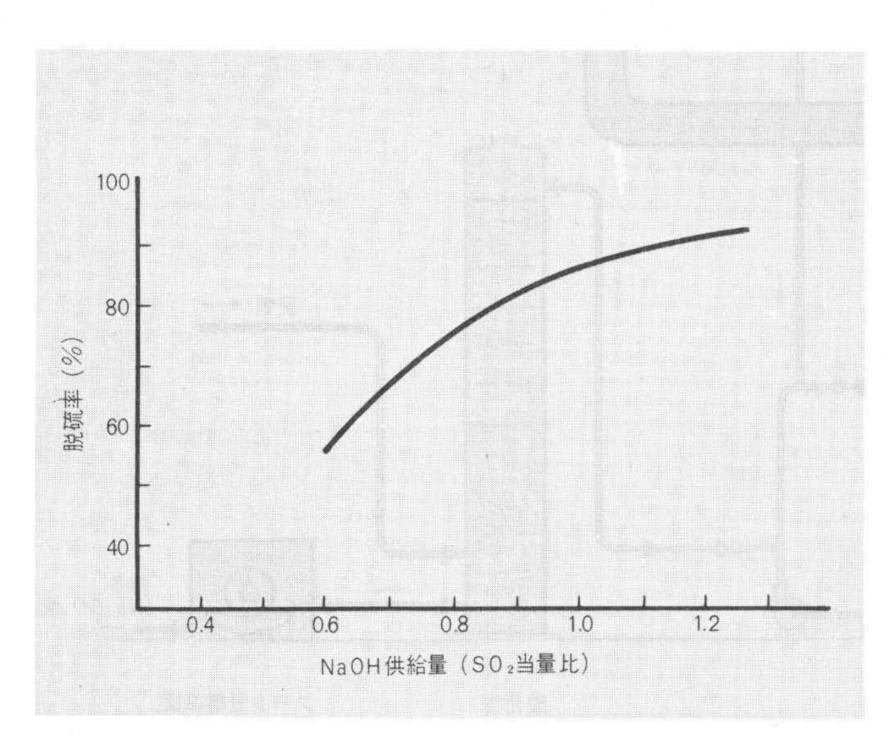


図12 半湿式ソーダ法脱硫率 通常は当量比 I を標準として使用条件に応じて0.8~1.2の間で運転を行なう。

Fig. 12 SO₂ Removal Efficiency of Semi-Wet Soda System

化について検討し、分散板を使用した特殊酸化塔を考案した (特許出願中)。これによる酸化率は99.9%を示し、CODは20 ppm以下となる。

(3) スート分離装置

排液中のスート分離にはプレコート式の真空回転円筒形フィルタ(オリバフィルタ)を採用している。除去されたスートはプレコート材の表面に残り、プレコート材といっしょに削り取られ固体として得られるので、取り扱い中に水分がしたたるようなことはない。一方、排液はスートが除去された無色透明な液で、SSは10ppm以下である。

4.4 運転実績と経済性

4.4.1 運転実績

半湿式ソーダ法およびソーダ - ボウ硝法の納入例と運転実 績の一例は次に示すとおりである。

(1) 半湿式ソーダ法

単位	設計值	実測値
(Nm^3/h)	100,000	97,500
(ppm)	1,088	900
(g/Nm^3)	0.2	0.2
(%)	80	85
(g/Nm^3)	0.05	0.037
(当量比)	1.1	1.05
(Nm^3/h)	23,500	10,200
(ppm)	1,100	1,000
(g/Nm^3)	0.25	0.25
(%)	90	90
(g/Nm^3)	0.1	0.09
	$5.8 \sim 8.6$	$5.8 \sim 8.6$
(ppm)	70	10
(ppm)	20	6
	(Nm³/h) (ppm) (g/Nm³) (%) (g/Nm³) (当量比) (Nm³/h) (ppm) (g/Nm³) (%) (g/Nm³)	(Nm³/h) 100,000 (ppm) 1,088 (g/Nm³) 0.2 (%) 80 (g/Nm³) 0.05 (当量比) 1.1 (Nm³/h) 23,500 (ppm) 1,100 (g/Nm³) 0.25 (%) 90 (g/Nm³) 0.1 5.8~8.6 70

半湿式ソーダ法における副生品としては、4.2で述べたように、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 が完全乾燥粉体として得られるが、これらの組成は運転方法により、制御することが可能である。たとえば、 Na_2CO_3 あるいは Na_2SO_4 の割合を少なくする運転方法が可能であり、これらの運転方法により粉体

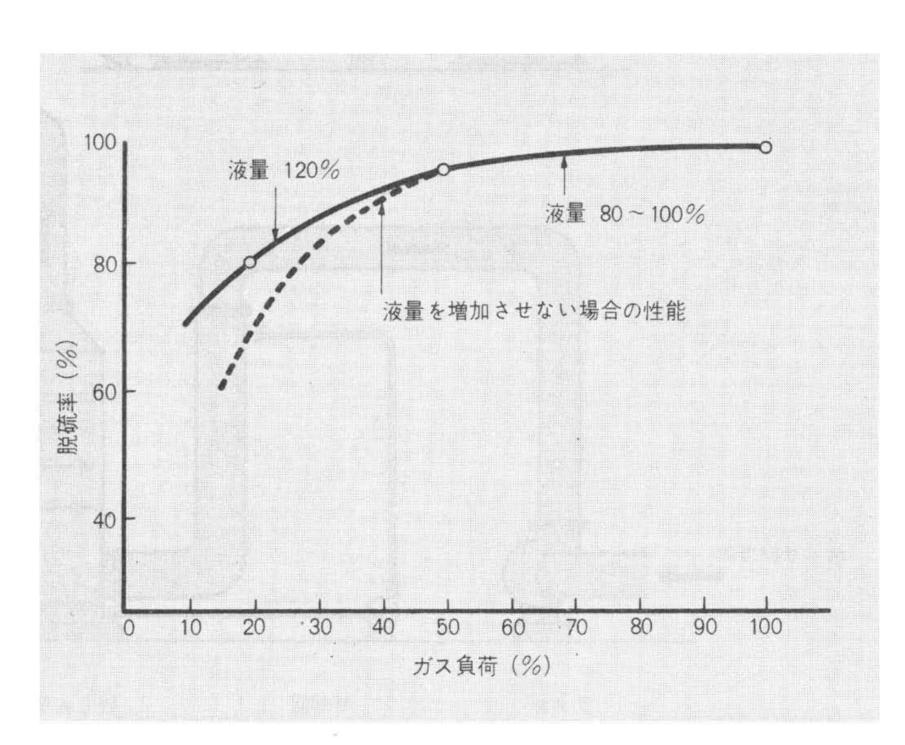


図13 特殊多孔板塔のSO2吸収特性 幅広い負荷変動に対しても十分 な追従性を有することがわかる。

Fig. 13 Performance for SO₂ Removal of Special Dual Trays

の利用を行ない,装置の経済性を高めることができる。ソーダーボウ硝法においては負荷変動が大幅に生じても,装置本来の機能を十分満足していることを示している。またCOD, SSについては大幅に設計値を上回っており,今後予想される排水規制の強化に対しても,十分対処できる見通しを得た。

4.4.2 経済試算

ユーティリティ

半湿式およびソーダ・ボウ硝法について、一例として次のケースにおける重油単位使用量あたりの脱硫コストを試算した結果は図14に示すとおりである。

脱硫率 半湿式ソーダ法 85% ソーダ - ボウ硝法 95%

使用重油 C重油ただし、アフタバーナは灯油使用 入口SO₂濃度 1,500ppm

ばいじん量 入口 $0.15 g/N m^3$ 出口 $0.05 g/N m^3$

設備償却 7年定額, 残存10%

金利 年8%

スチーム500円/t工業用水5円/t

カセイソーダ

電力 4円/t 空気 0.5円/Nm³

25,000円/t

回収副生品 亜硫ソウ (粉体) 13,000円/t

半湿式ソーダ法の場合,脱硫率85% (カセイソーダの当量 比1.05) として試算したが,脱硫率をこれより下げて運転で きる場合には,カセイソーダの使用量を減少させることが可

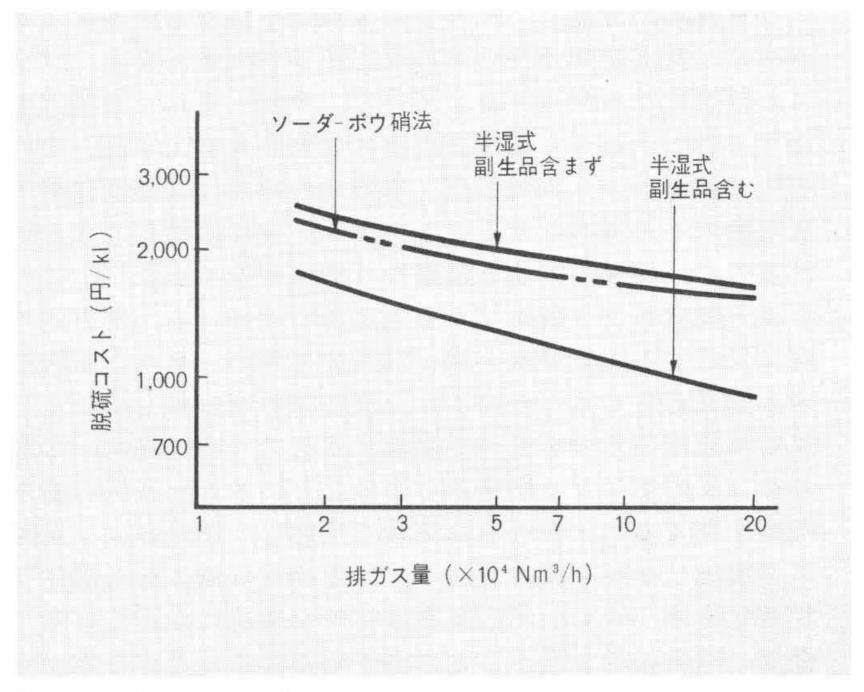


図14 脱硫コスト試算例 燃料重油のキロリットルあたりの脱硫コスト を示す。

Fig. 14 Estimated Costs for SO₂ Removal Systems

能であり、コストをさらに低減させることができる。またソーダ-石こう法については、設備費は上昇するが、カセイソーダを再生利用し、石こうを製品として評価できるので、脱硫コストはさらに低減することが可能である。

5 乾式石こう製造プロセス

5.1 プロセスの概要

従来の硫酸からの石こう回収装置では低濃度の希硫酸と石 灰石スラリとを反応させるため、反応後のスラリから粉末石

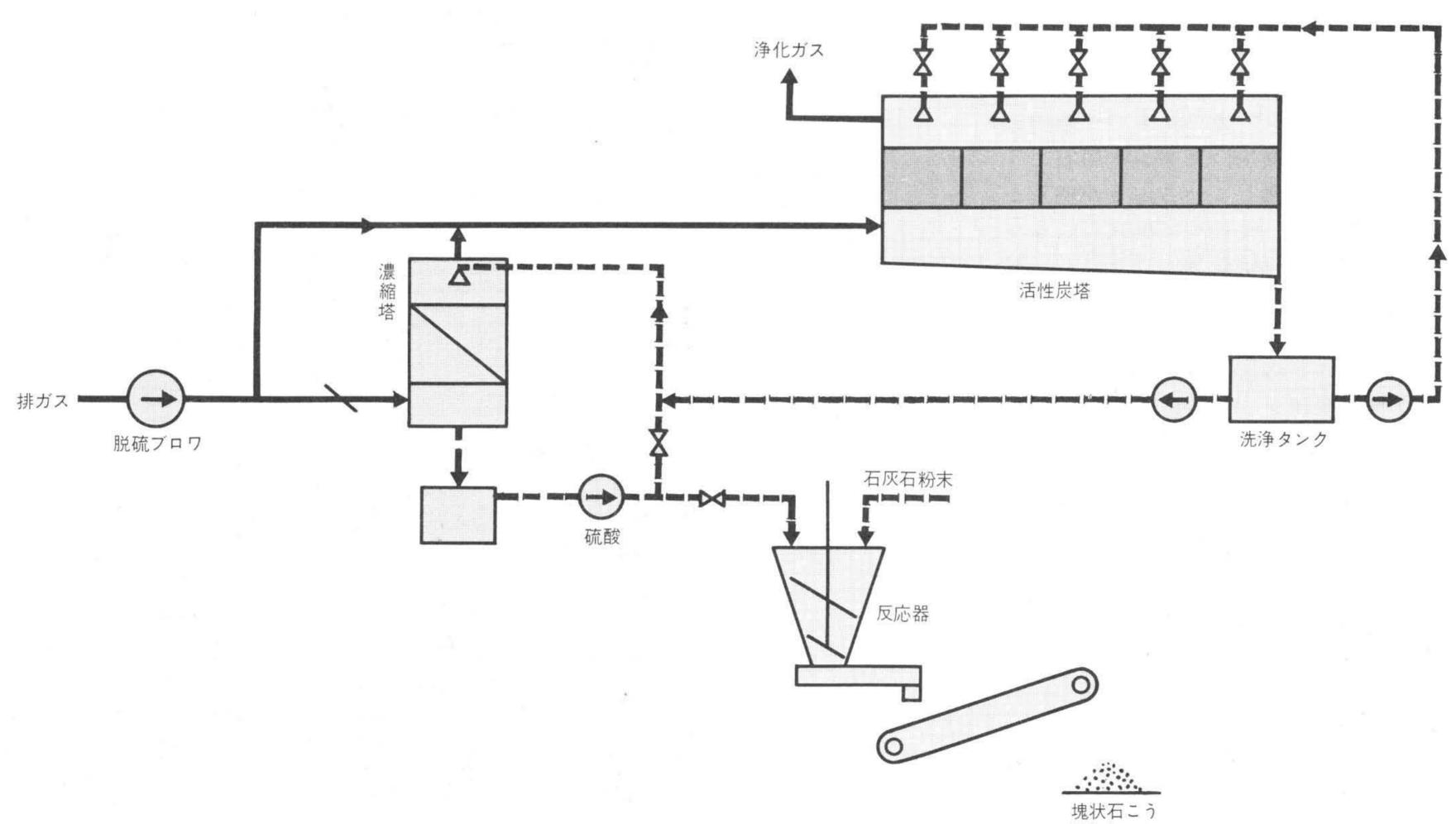


図15 乾式石こう製造プロセス 乾式石こう製造プロセスを活性炭法排煙脱硫システムに適用した場合のフローシートであり、プロセスが非常に簡単である。

Fig. 15 Dry Gypsum Recovery Process

こうを沈降, 分離し, そのうえ分離後の排液を処理する必要 があり、反応時間が長いため反応そうが大きくなり、プロセ スが複雑になる欠点を有していた。今回、これらの欠点を解 消する新しい石こう製造プロセスを東北大学工学部、田中教 授のご指導により開発した。本方式の特長は高濃度硫酸と石 灰石粉末とを反応させることにより, 直接造粒石こうが得ら れるので、従来の方法とは異なり排水が全く出ない。このこ とから乾式石こう製造プロセスと名づけている。本方式の原 理は反応する硫酸濃度を50~70%まで高め、それと石灰石粉 末とを反応させることにより、反応時の水分量を少なくし、 反応物質中の水分をすべて生成する石こうの結晶水、付着水 および反応熱による蒸発水にすることにある。石灰石粉末に 硫酸を加えると、石灰石は硫酸と反応し、蒸気および炭酸ガ スを放出しながら反応が進み, 反応物質は液体から固体への 相変化を伴うので、反応装置は特殊な構造になっている。本 装置の開発経過を述べると、まず昭和46年6月から本プロセ ス実用化のための基礎実験を開始し、プロセスの実用性を確 認し、昭和47年初めには15MW相当パイロットプラントを完 成した。その結果、スケールアップの影響、大形化した場合

の問題点が明らかになり、実用化段階 に到達することができた。本乾式石こ う製造プロセスより回収される石こう は,必要によっては固化する過程で任 意の大きさおよび形状に造粒すること ができ、その取り扱いの容易さから考 え,10~30mmøの粒状にしているが、 石こう需要先の任意の要求に十分応ず ることが可能である。造粒石こうの利 点は、従来の粉末石こうとは異なり、 雨,風で飛散することもなく,貯蔵用 ホッパでの流動性もすぐれていること にあり、今後造粒石こうは回収石こう の主流になるものと考えられる。本プ ロセスよりの石こうについて, 大学お よびセメントメーカーにおいて性能測 定を行なった結果、セメント用石こう としても十分適していることが明らか になっており、そのうえ乾式石こうプ ロセスは排煙脱硫装置用以外にも一般 の排酸処理装置としての使用も可能で あり,今後さらに用途,適用範囲が拡 大するものと考えられる。図15は活性 炭法排煙脱硫システムに乾式石こう製 造プロセスを適用した場合のフローシ ートを示したものである。装置のおも な構成機器は,活性炭塔,洗浄タンク、 濃縮塔, 石こう反応器より構成され, 活性炭塔で吸着された希硫酸を洗浄タ ンクで回収し、濃縮塔で50~70%硫酸 まで濃縮して, 乾式石こう製造プロセ スで造粒石こうを回収している。

5.2 反応過程

石灰石粉末と硫酸との反応は,次のとおりである。

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4$$

 $+ CO_2 + H_2O + 22.42$
 $kcal/mol$ (9)

$$\begin{split} \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 & \bullet n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 & \bullet \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \\ & \text{CO}_2 + (n + \frac{1}{2})\text{H}_2\text{O} + 23.12\text{kcal/mol} \cdots \cdots (10) \\ \text{CaSO}_4 & \bullet \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + (n + \frac{1}{2})\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 & \bullet 2\text{H}_2\text{O} \\ & + (n - 1)\text{H}_2\text{O} + 5.02\text{kcal/mol} \cdots \cdots (11) \\ \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 & \bullet n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 & \bullet 2\text{H}_2\text{O} + \end{split}$$

 $CO_2 + (n-1)H_2O + 28.14kcal/mol \cdots (12)$

反応中の水分の挙動により、無水、半水、二水石こうが生成する。反応に使用される硫酸の濃度が50%以下では、(12)式の反応が支配的になり、付着水分も多いことから造粒石こうは得られない。硫酸の濃度が50~70%になると、反応はさらに激しくなり、生成熱による反応温度の上昇のため、(10)式によりまず半水石こうが生成し、さらに(11)式により水和して二水石こうが生成する反応が支配的になる。そして半水石こうが二水石こうになる過程で、石こうの結晶が固まるので造粒石こうが得られる。この場合、水分の一部は生成熱による蒸発水および石こうの結晶水となり、残りの水分は石こうの付着水となるが、その量は少なく、造粒石こうの取扱い上なんら支障がない。さらに硫酸の濃度を70%以上に高めると、したいに(9)式の反応が支配的となり無水石こうが生成する。し

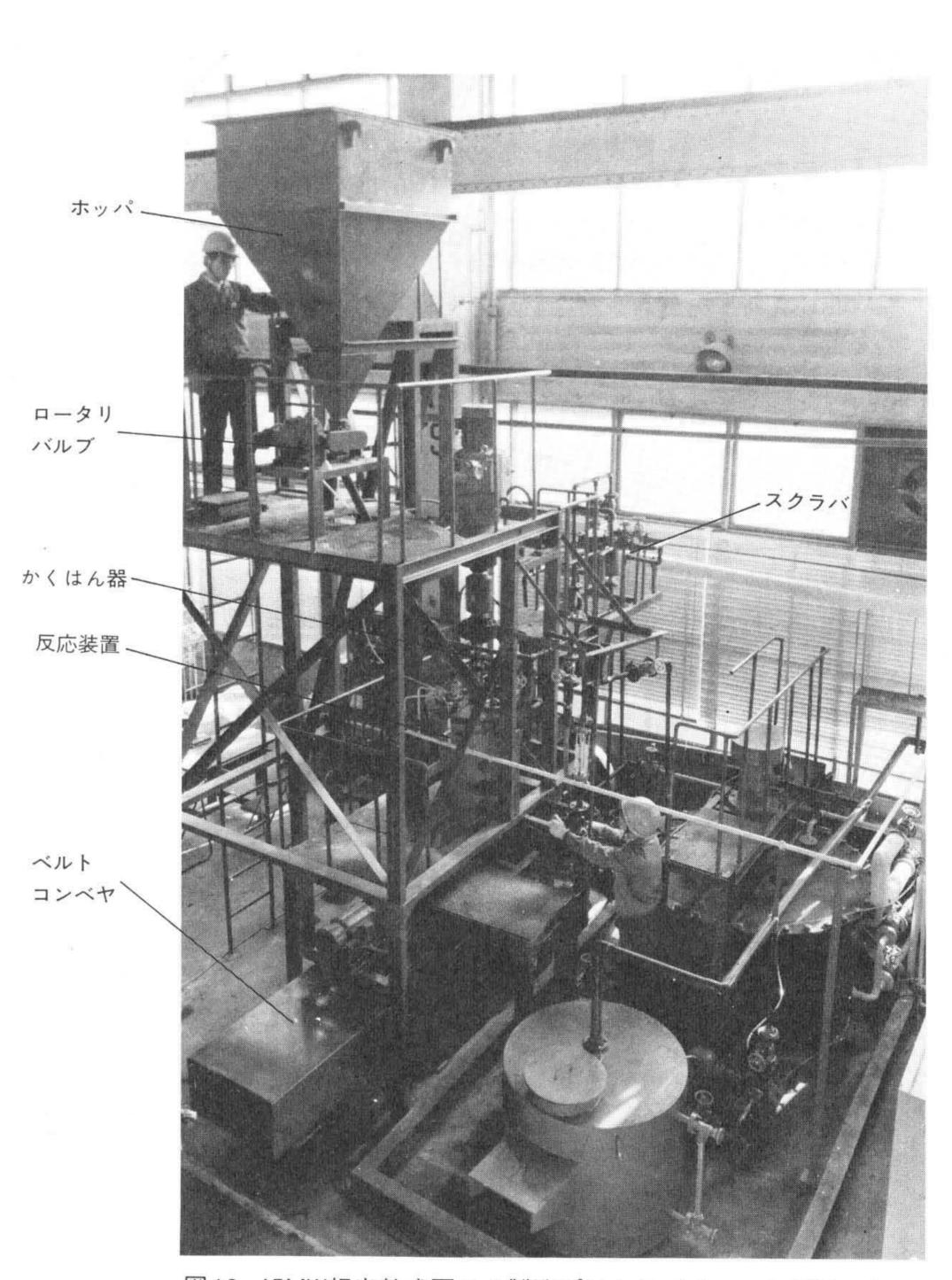


図 16 I5MW相当乾式石こう製造プロセスパイロットプラント 乾式石こう製造プロセスのパイロットプラントであり、I5MW排煙脱硫装置からの副生硫酸を処理できる容量に相当する。

Fig. 16 I5MW Pilot Plant of Dry Gypsum Recovery Process

たがって、回収する石こうの性質は使用する硫酸の濃度により非常に左右されることがわかる。

5.3 パイロットプラント

図16は処理硫酸量(100%換算)110kg/h(15MW相当)の乾式石こう製造プロセスのパイロットプラントを示すものである。石灰石粉末は左上のホッパからロータリバルブを通して、反応装置へ供給される。反応器は円すい形をしており、反応生成物が付着せず、均一に反応するように、特殊なかく伴器がその中で回転しており、石灰石粉末と供給硫酸とはここで均一に反応する。生成石こうは反応器下の造粒器を通ってベルトコンベヤにより排出される。一方、反応器で発生する炭酸

表 2 造粒石こうの分析値 パイロットプラントよりの造粒,石こうを分析した結果である。

Table 2 Pelletized Gypsum Composition

SO ₃	H₂O	CaO	CO2	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	
44.4%	19.1%	32.9%	1.8%	0.1%	0.9%	0.2%	

ガスおよび蒸気は湿式スクラバを通って廃棄される。本パイロットプラントの運転により、反応器での滞留時間はたかだか10~20分程度でよく、従来の石こう反応器に比較し大きさは数十分の一と非常にコンパクトになることが明らかになった。また、反応器のスケールアップの問題、装置の制御の問題などの検討も行なわれ、多くの設計データを得ることができた。

5.4 造粒石こうの性質

図17はパイロットプラントで生成した造粒石こうの写真である。本石こうの特長は、約20 ϕ ×50mmの大きさの粒状をしており、足で踏み付けても容易に破壊し得ないほど固く、粉じんの発生も少なく、ホッパでの流動状態も良好で、従来の粉末状の石こうと比較した場合、非常に取り扱いやすいことである。表2は造粒石こうの分析値を示すものである。すなわち、含有SO3量は44%以上であり、一般に使用されているリン酸石こうおよび天然石こうと同程度のレベルにある。表3は排煙脱硫装置副生硫酸から製造した造粒石こうを使用した試製セメントの物理試験結果を示すもので、副生石こうを添加したセメントの性能は、天然石こうからのセメントに比較してほとんどそん色なく、むしろ若干すぐれている傾向にある。

表 3 試製セメントの物理試験 排煙脱硫装置副生の造粒石こうを使用して試製したセメントの物理試験結果を示す。

Table 3 Physical Properties of Cement Prepared with Pelletized Gypsum

セメントの	粉 ラ	末 度	凝		結		7.0 /5	曲(曲(げ 強 さ		圧 縮 強 さ			注: セメント
種別	88p残分 (%)	比表面積 (cm²/g)	軟度水量 (%)	始 発 (h-m)	終 結 (h-m)	安定性	フロー値	3 日	7 日	28日	3 日	7 日	28日	SO₃ (%)
排煙脱硫石こう添加	3.1	3,140	25.2	2-10	3 — 15	良	245	34.0	51.6	73.9	148	241	423	2.0
天然石こう 添 加	2.9	3,150	25.4	2 — 15	3 — 20	良	248	33.6	51.8	72.6	137	238	418	1.9

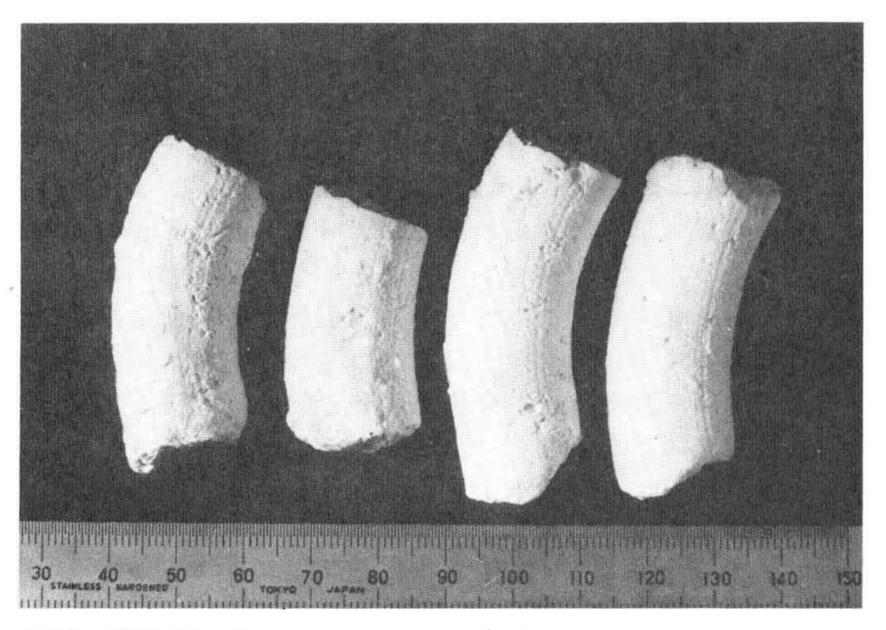


図17 造粒石こう 柱状石こうとして回収したものを示す。 Fig. 17 Pelletized Gypsum

6 結 言

排煙脱硫システムの問題点、ニーズなどの現況と日立製作所における開発の経過および各方式の内容について述べた。排煙脱硫システムは実用化されつつあるとはいえ、まだその運転期間も短く、今後の長期運転により確認すべき事項が多々あり、また経済性の面でもよりいっそうの検討を加える必要がある。さらに最近では、集じん器兼用の高集じん性能を持ったもの、あるいは海水利用可能なものなど、要求も多様化してきており、研究開発すべき課題は多い。また、最近のNOx(窒素酸化物)規制問題のクローズアップに伴い、脱硝技術の開発との関連を考慮する必要も生じている。日立製作所としては、今後とも総合メーカーとしての力を結集し、これらの課題に取り組んで行く考えである。最後に、日立製作所の各システムの開発にあたって種々ご指導をいただいた各界関係各位に深く謝意を表する次第である。