

石炭火力における脱硝・脱硫技術

NO_x and SO_x Removal Systems for Flue Gases from Coal-Fired Boilers

黒田 博* Hiroshi Kuroda
 菱沼孝夫** Yukio Hishinuma
 高橋幸男*** Yukio Takahashi

燃料の多様化に対応し石炭火力を推進するためには、その環境対策として排ガス用脱硝装置及び脱硫装置を必要とするケースが多いが、石炭燃焼排ガスは高ダストであるため、重油燃焼用の設備に比較してより高度の技術が必要である。

日立グループでは、発電所の実ガスによる実証試験を含む多年の研究開発により、脱硝装置では、ダストによる摩耗や閉塞がほとんどなく、SO₂の酸化率の低い高活性板状触媒を開発した。また脱硫装置では、低圧損脱硫塔や石炭燃焼排ガス中に含まれ脱硫性能を阻害する物質の処理方法、厳しい耐腐食、耐摩耗条件下での新しい材料技術などを確立した。これらの技術を基に多数の実機を受注し、既にその一部は順調に運転中である。

本論文では石炭燃焼排ガス用脱硝・脱硫装置に対する計画上の考慮事項と、その研究結果の一部について述べる。

1 緒言

最近重油に代わる燃料源として、石炭の利用が重要な課題となっており、火力発電でも石炭火力の必要性が強調されている。石炭は産地により様々な性状をもっているため、その燃焼排ガスも一様ではないが、重油燃焼排ガスと比較すると多量のダストを含むだけでなく、一般にNO_x(窒素酸化物)、SO_x(硫黄酸化物)の濃度も高いのが普通である。これに伴う環境対策として、排ガス脱硝及び脱硫を必要とするケースが多いが、火力用燃料中では最も高ダストであることから、脱硝、脱硫両設備とも重油燃焼排ガス用の設備と比較して、より高度の技術が要求される。

日立グループでは発電用設備の一貫メーカーとして、早くからその環境対策の必要性を認識し、脱硫装置、続いて脱硝装置の開発に取り組み¹⁾、石炭燃焼排ガス用脱硝装置の開発を北海道電力株式会社と移動床について共同研究を実施し、その後本稿で述べる薄形触媒固定床については電源開発株式会社と共同研究を実施した。その他各種排ガスに対する開発を完了して多数の実用機を納入しており、既にその一部は順調に稼働中である。更に、システムの最適化やユーティリティの低減など経済性の向上と、より高い信頼性の追求のため、現在も鋭意研究を続行中である。

以下、石炭燃焼排ガスの特徴に対する考慮事項と、その研究結果の一部について述べる。

2 脱硝装置

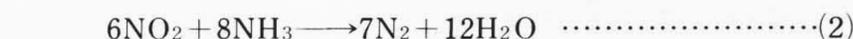
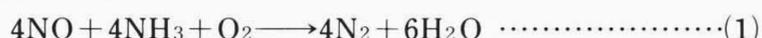
2.1 石炭火力発電所用脱硝装置計画上の考慮点

脱硝装置の計画上からみた、石炭燃焼排ガスと重油燃焼排ガスの主な相違点は、石炭燃焼排ガスのほうが(1)ダスト濃度が数百倍多いこと。(2)一般にNO_x、SO_x濃度が高いこと、(3)ガス及びダスト中にハロゲンやアルカリ金属を含むことなどである。

これらの特徴に対する考慮事項、及び実機計画上の対策を図1に示すとともに、その主な内容を次に述べる。

2.1.1 触媒性能

脱硝反応は、



の関係で進行するが²⁾、通常副反応として、



も同時に進行する。空気予熱器などの後流機器への影響を最小限にするためには、(3)式の反応速度を極力減少させる必要があるが、それに伴い(1)、(2)式の反応速度も低下するケースが多い。日立グループではこの点を改善し、定格負荷近辺での脱硝率を下げることなく、SO₂(亜硫酸ガス)の酸化率を低減することに成功した。図2に一般触媒と低SO₂酸化触媒の温度特性を示す。低SO₂酸化触媒は低温側では若干脱硝率は低くなるが、ボイラに設置する場合は、図3に示すようにガス温度の下がる低負荷時にはガス量が減少するため、自動的にSV^{*1)}も下がることとなり、通常脱硝率は定格時よりもむしろ上昇する傾向にある。

また石炭燃焼排ガス中のSO₃(三酸化硫黄)、ハロゲン(HCl, HF)及びダスト中のアルカリ金属(K, Na)の影響も少なく、1万時間以上の連続運転によっても触媒の劣化がほとんどみられないことを確認している。このように日立グループの低SO₂酸化触媒は、NO_x、SO_xの濃度の高い石炭燃焼排ガスの脱硝用に最適な特性をもっている。

2.1.2 触媒形状

ダスト濃度の高い石炭火力発電用脱硝触媒としては、ダストの影響の少ないパラレルフロータイプの触媒が最適であるが、日立グループが開発した触媒は、厚さ約1mmの薄形板状で、しかも耐摩耗性、構造強度も大であり、石炭燃焼排ガス用脱硝触媒としては極めて優れた特性をもっている。

なおこの脱硝技術の根幹となる触媒については、供給の安定性と品質管理の徹底、及び特性改良の迅速性を図るため、開発当初から一貫して自社製作の方針で進んできたが、このたび生産量の増大と品質の安定に対処するため、触媒の高速

※1) SV:処理ガス量(N・m³/h)を触媒量(m³)で割った値で、単位体積当たりの触媒が処理するガス量を示す。

* パブコック日立株式会社呉工場 ** 日立製作所日立研究所 *** パブコック日立株式会社呉研究所

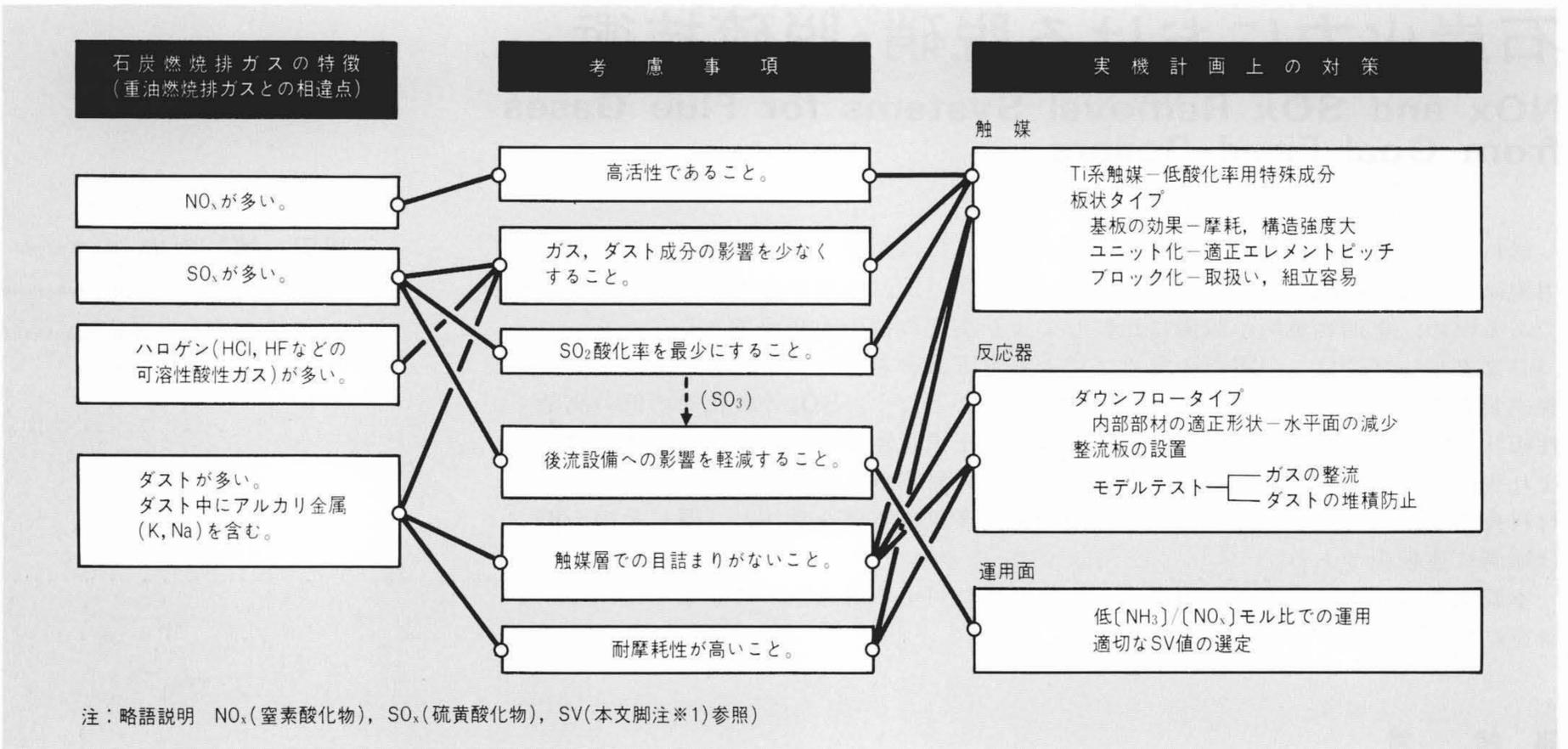


図1 石炭排ガスに対する脱硝装置としての主な対策 石炭燃焼排ガスは重油排ガスに比較して、ダスト、NO_x及びSO_xが多いので、図に示すような考慮と対策が必要である。

連続自動製造設備を完成し、量産体制を確立した。

(1) ダストの堆積性

触媒が厚肉の場合はその端面にダストが堆積しやすく、起動・停止時や負荷変化時に、堆積ダストが脱落して触媒層閉塞の原因となることがある。今回開発された板状触媒は、約1mmと極めて薄い端面をもつため、ダストの堆積はほとんどみられず問題は起こらない。また一般にダスト堆積は、コーナ部から発生し発達するのが通例であるが、このことはコー

ナ部ではガス流に対する接触面積が大きく、ガス流速が局部的に小さくなることに起因する。これにひきかえ板状触媒は平行平板を並べた形状のため、ガス流路断面上にコーナ部が少なく流速分布に低速域が少ないため、ダストが極めて堆積しにくい特性をもつ。このため、運転中の触媒層の差圧上昇防止対策としてのスートブロワも通常不要で、メンテナンスが最少で低圧損であることから、ユーティリティの節減を図ることができる。

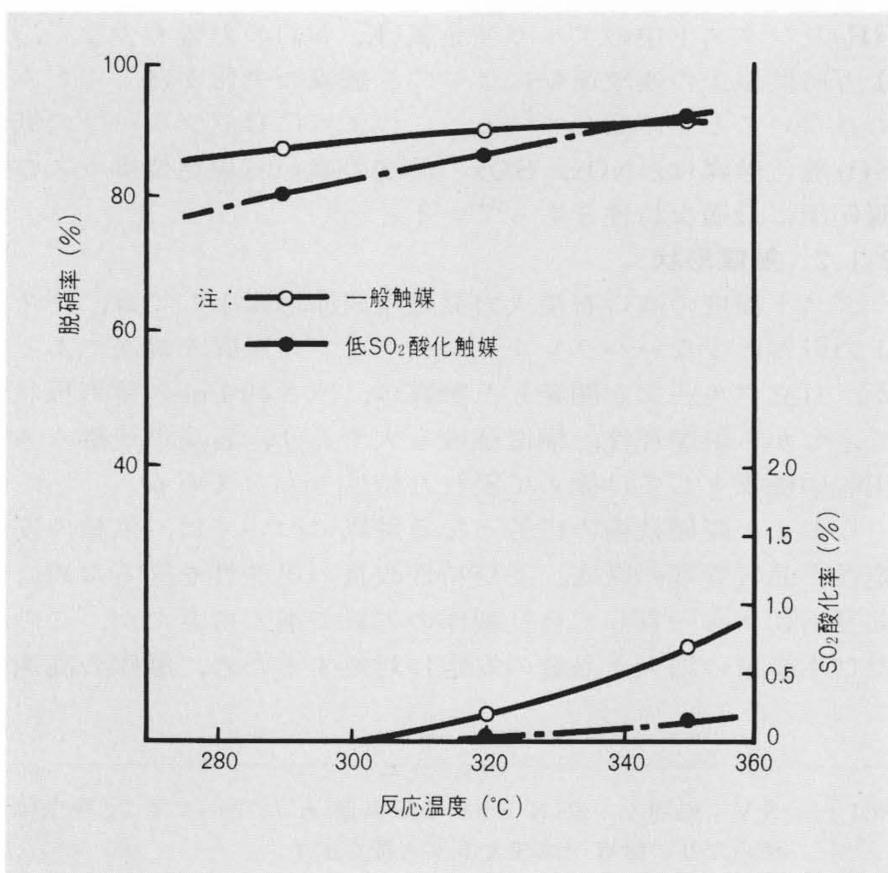


図2 脱硝特性とSO₂酸化特性 一般触媒と低SO₂酸化触媒の反応温度脱硝率及びSO₂酸化率の関係を示す。低SO₂酸化触媒は350°C付近の脱硝率を下げることなく、SO₂酸化率を大幅に減少させる特長をもつ触媒である。

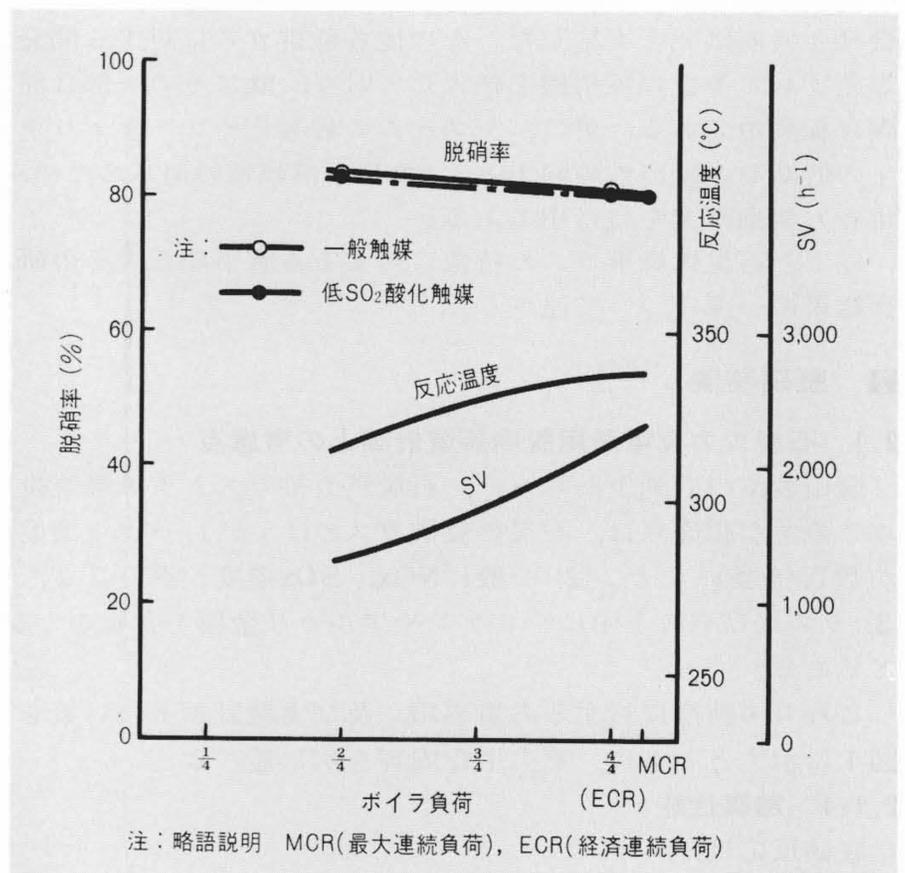


図3 負荷特性 図2の特性の触媒をボイラに設置した場合、低負荷時は定格負荷時と比較してガス温度が下がるが、同時にガス量が減少することによるSVの低下があり、両者の効果を総合すると脱硝率は上昇傾向にある。

(2) 耐摩耗性

ダストによる触媒摩耗は大部分がその先端部に起点を発生し、漸次進行するが、今回開発の板状触媒は、その中心に特殊加工を施した金属基板を心金として使用しているため、この心金が摩耗に対する抵抗体となり、極めて強い耐摩耗性をもつ。**図4**に石炭火力のフライアッシュを使用して日立製作所の研究所で実施した板状触媒の耐摩耗試験の一例を示す。通常の石炭燃焼排ガス中のダストは $10\sim 30\text{g}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ 程度であり、このガスを高ダスト脱硝装置で処理しても、触媒の摩耗量は1%以下のレベルであり性能上への影響はない。このことは、実ガスをを用いた試験でも確認している。

このように新しい板状触媒は耐ダスト性にも優れ、高温EP（電気式集塵装置）を設置する低ダスト脱硝はもとより、低温EPを使用する高ダスト脱硝にも適した触媒であるということが言える。

2.1.3 反応器

このように、触媒層自体はダストが堆積しにくく、また摩耗しにくい形状を採用しているが、触媒を充填する反応器にも次のような考慮を払っている。

(1) ダウンフローの採用

重力方向とガスの流れ方向を一致させ、反応器内にダストが堆積しにくい構造としている。また反応器内の部材形状についても、ダスト堆積を最少とするよう極力水平面を設けないなど、細心の注意を払っている。

(2) 整流板の設置

重油燃焼排ガスの場合でも、ダクト配置に制約を受けるときにはガスの偏流を防止し性能の向上を図る目的で、整流板を設置することが多いが、石炭燃焼排ガスの場合には、ダストの偏流、堆積に細心の注意を払った計画を行なう必要がある。日立グループでは、種々のモデルテストにより設計手法を確立しているが、具体的計画に際しては必要に応じて、個々のケースに即したコールドモデルテストを実施し、万全を期している。

これらの研究結果を設計に反映した、北海道電力株式会社苫東厚真発電所納めの脱硝装置反応器概略図を**図5**に示す。

2.2 パイロットテスト結果

事業用火力発電所ボイラの脱硝装置は、その性格上高い信頼性を要求されるため開発に際して、

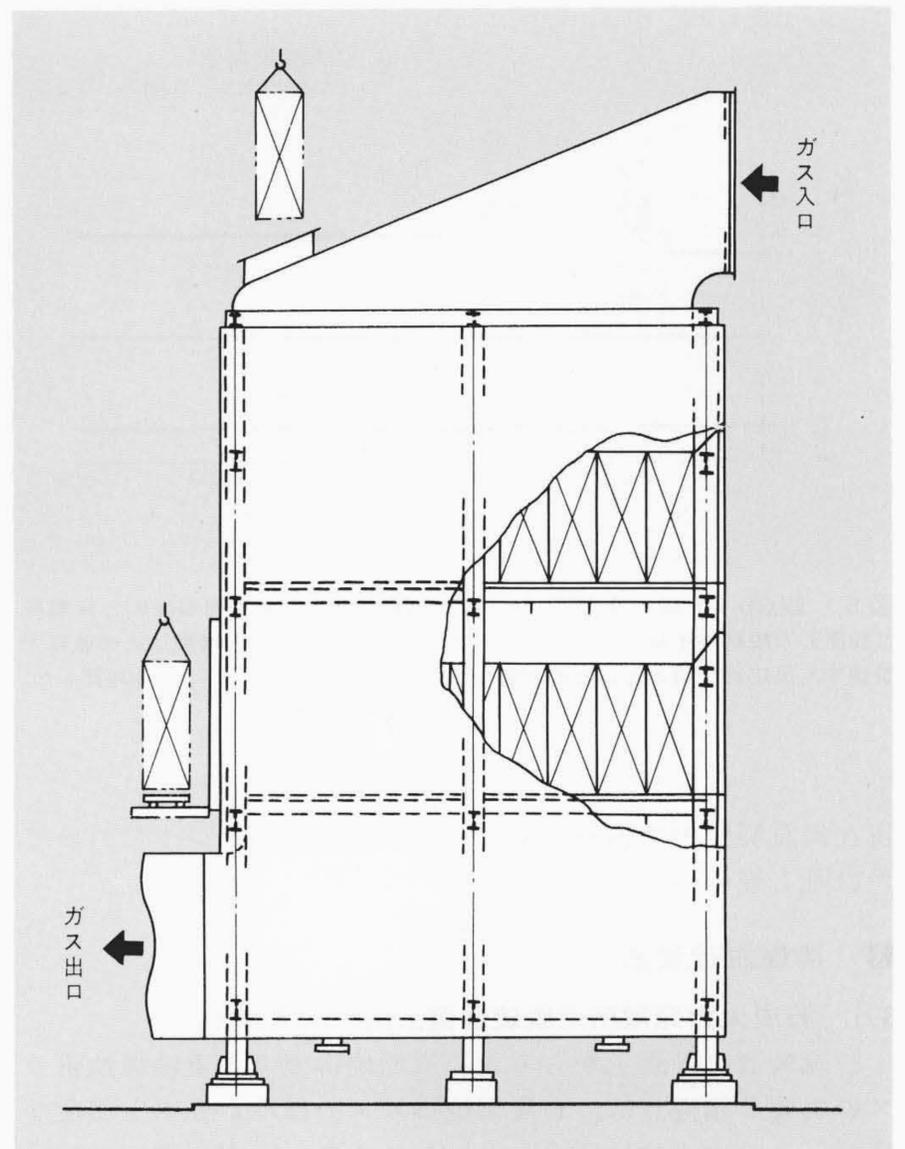


図5 反応器概略構造図 北海道電力株式会社苫東厚真発電所納めの反応器構造図を示す。触媒はブロック化されており、充填、取出しが容易である。

- (1) 研究所での合成ガス主体のラボテスト
 - (2) 工場での実ガスによるベンチスケールテスト
 - (3) 発電所の実ガスによるパイロットテスト
- のステップにより慎重な確認を行なった。

2.2.1 連続運転結果

電源開発株式会社竹原火力発電所1号機にパイロットプラントを設置し、1万時間以上の長期運転を行ない、経時変化の有無について確認を行なった。**図6**に示すように、脱硝率、反応器圧損ともに変化は認められず、実用化に対して問題がないことを実証した。この間脱硝入口のダスト濃度を $20\text{mg}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ 、 $100\text{mg}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ 、 $200\text{mg}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ と計画的に変化させ、更に高温EPのトリップによる $12\text{g}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ に急変の経験も得たが、脱硝率はもとより反応器圧損にも変化は認められなかった。また運転の途中、74日間のユニット定期検査が行なわれ、この間脱硝装置は大気開放の状態では停止したが、それによる影響も認められなかった。

2.2.2 SO₂酸化率

SO₂酸化率について6,000時間以上の試験を行ない、酸化率0.3%以下と目標値を大幅に下回る良好な結果を得て、石炭排ガスに適した特性をもっていることを確認した。**図7**にその結果を示す。

2.3 実機への適用

以上の研究成果を基に、電力会社の指導も得て、日立グループでは我が国での新設事業用石炭火力発電所の脱硝装置1号機として、北海道電力株式会社苫東厚真発電所納めの脱硝装置を完成し現在据付け中である。引き続き電源開発株式会社竹原発電所1号機納めの脱硝装置実証プラントを受注し、

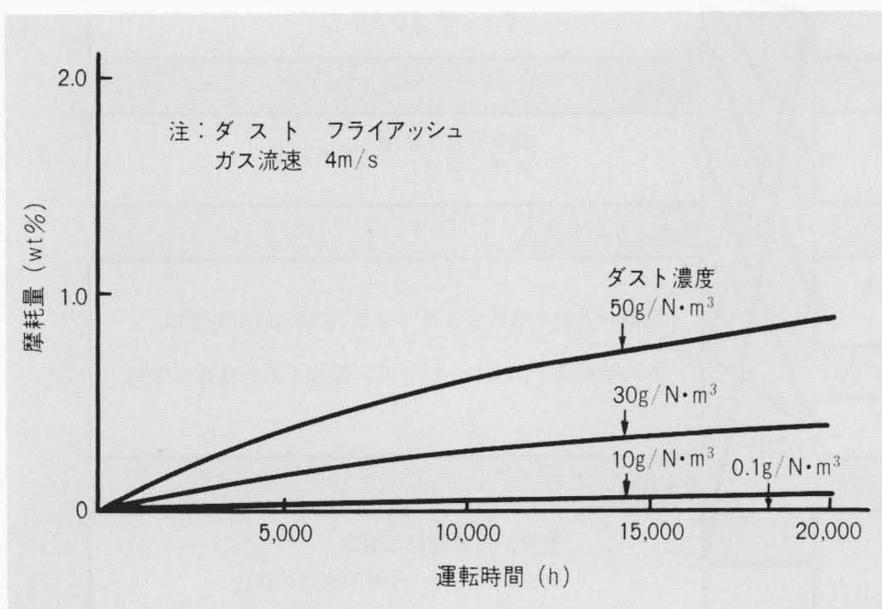


図4 運転時間と摩耗量の関係 事業用石炭火力のEPホッパから採取したフライアッシュを使用して行なった摩耗試験の結果を示す。石炭燃焼排ガスを高ダスト脱硝しても、触媒の摩耗量は1%以下で問題とならない。

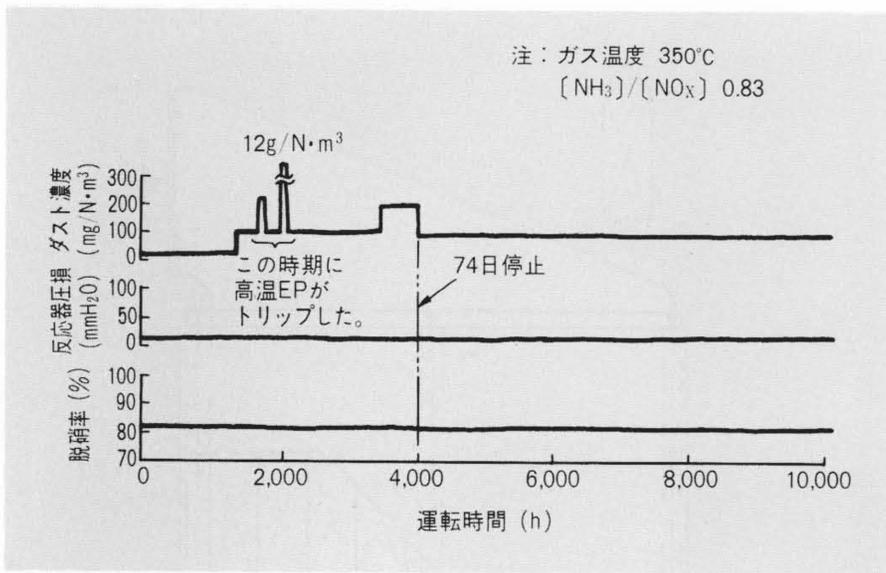


図6 脱硝パイロットプラントの運転経過 事業用石炭火力発電所に設置した脱硝パイロットプラントの運転経過を示す。1万時間以上の運転で脱硝率、反応器圧損ともほとんど変化なく、実用上問題のないことを確認した。

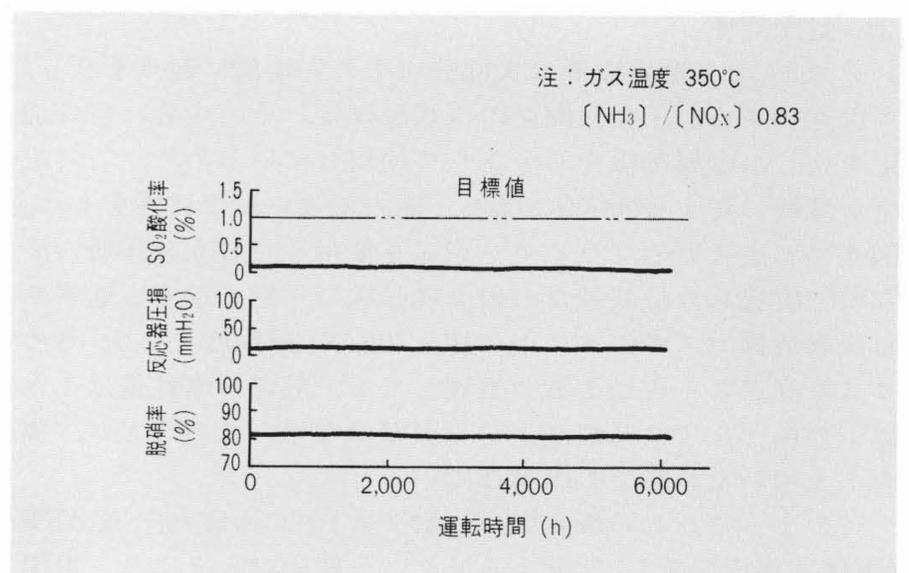


図7 SO₂酸化率の経時変化 事業用石炭火力発電所に設置した脱硝パイロットプラントでのSO₂酸化率の経時変化を示す。6,000時間以上にわたって目標値よりはるかに低いSO₂酸化率を維持した。

現在鋭意製作中である。また更に、他の数プラントについての計画も進められている。

3 排煙脱硫装置

3.1 石炭火力発電所用脱硫装置計画上の考慮点

脱硫装置の計画上からみた石炭燃焼排ガスと重油燃焼排ガスの主要な相違点は、石炭燃焼排ガスのほうがダスト濃度が高く、その主成分はSiO₂、Al₂O₃であり、一方、排ガス組成は、HCl、HFなどの可溶性酸性ガスを含むことなどである。

これらの特徴に対する考慮事項³⁾、及び実機計画上の対応策を図8に示し、その主な内容を次に述べる。

3.2 システム構成

湿式石灰石-石こう法脱硫装置は石灰石を吸収剤として、スラリー状で使用し、ボイラ排ガス中に含まれるSO₂を吸収、除去し、副産品として石こうを回収する方式である。石炭燃焼排ガス特有のHCl、HF及びダストの処理方式には、ダスト分

離方式とダスト混合方式がある。

ダスト分離方式は、石炭燃焼排ガス中のHCl、HFが脱硫性能を低下させ、ダストは石こうの品質を低下させるため、これらが吸収系に混入しないよう冷却系統を分離させて、冷却と同時に洗浄と除塵を行なう方式である。日立グループでは、既に数年前に処理ガス量約50万N·m³/hの実機を納入し、現在順調に稼動している。また現在、鋭意製作据付中の2基の石炭火力用脱硫装置でも、本方式を採用している。

一方、ダスト混合方式は吸収液スラリーを冷却塔にも噴霧して、ダストの捕集とSO₂の吸収を行なわせる方式であり、石炭、重油燃焼排ガスのどちらについても実績をもっている。副生石こうの品質に特に厳しい制限がない場合に、本方式によりダストを副生石こうに混在させて処理することができるので、ダスト分離方式のような分離後のダストの処理が不要となる利点があるが、炭種によってはHCl、HF及びダストの濃度が高くなり、脱硫性能に影響を及ぼすことを計画当初よ

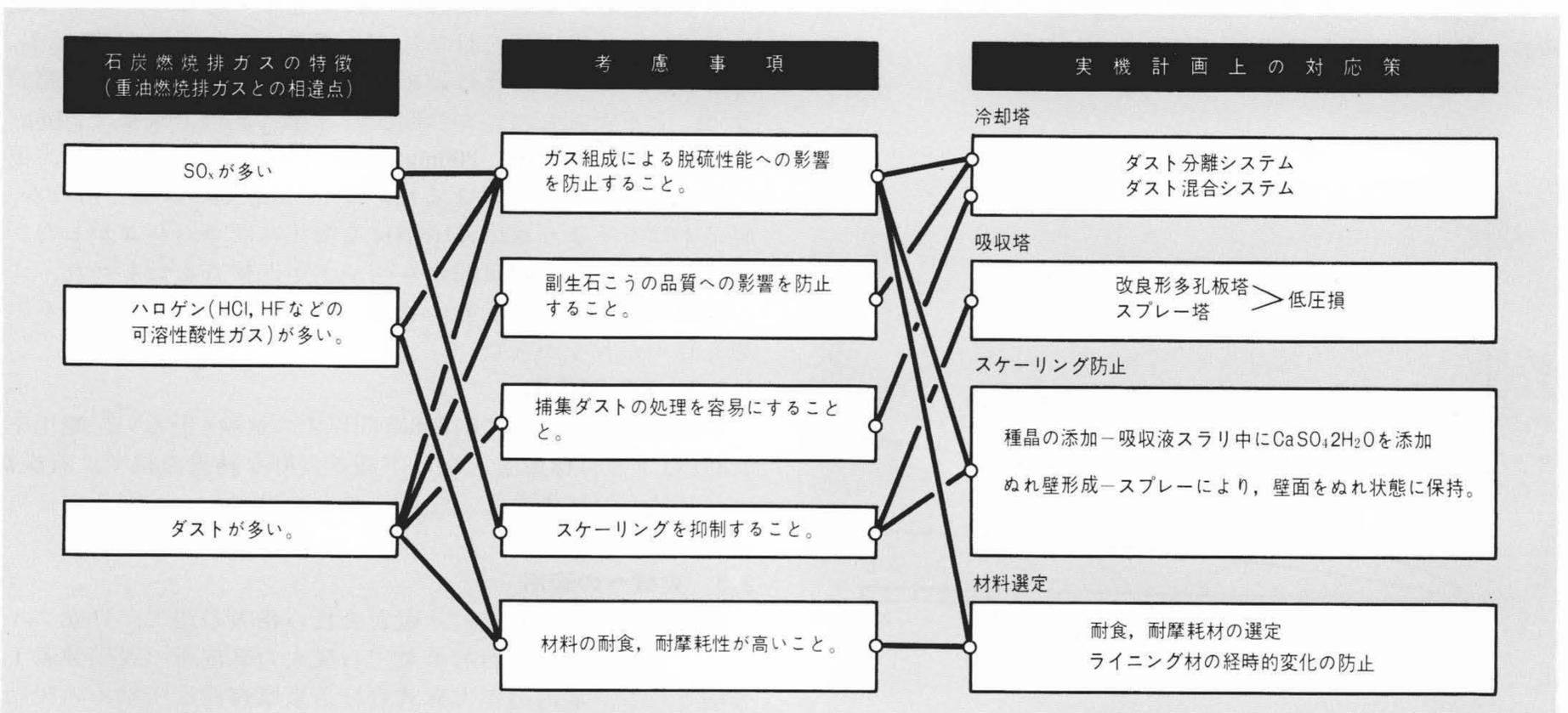


図8 石炭燃焼排ガスに対する脱硫装置としての主な対応策 石炭燃焼排ガスは重油燃焼排ガスに比較して、ダスト、SO_x及びHCl、HFなどの可溶性酸性ガスを多く含むことを考慮して、その対応策が必要である。

り考慮しておくことが大切である。日立グループでは、アルカリ剤を吸収液に添加して、その影響を防止する技術も確立している。

3.3 吸収塔

石炭火力用脱硫装置は、発電設備の大容量化及び一般にSO₂濃度が重油燃焼排ガスに比べて高いなどの要因により、設備の規模が大きくなるため、ユーティリティとしての電力消費量を極力低減することが、発電プラントの効率向上に有効である。電力としては脱硫ファンの占める割合が大きく、吸収塔の圧損を低減して、脱硫ファンの吐出し圧力を低くすることによって電力の低減を図っている。このため、バブコック日立株式会社では、自社工場内のパイロット及び実際の石炭火力発電所に付設したパイロットプラントにより、低圧損、高性能吸収塔の開発を行ない、従来の多孔板に比べて、圧損の少ない改良形多孔板塔及びスプレー塔を開発した。

3.3.1 改良形多孔板塔

多孔板の構造と、ガスと接触する吸収液量(液-ガス比)との関係を最適化することによって、脱硫ファンと吸収塔循環ポンプの総合消費電力の低減を図った。図9に従来形多孔板塔を改良形多孔板塔に改造したことにより、得られた動力低減効果の一例を示す。総合的には約10%の動力節減を図ることができた。

3.3.2 スプレー塔

多孔板塔に比べ、更に低圧損で、吸収塔内の内蔵部品が少なく、スケーリング防止に有利なスプレー塔の研究、試験を研究所ベンチテスト装置で行なうとともに、石炭燃焼排ガスを用いたパイロットプラントで実証試験を行なって開発を完了している。現在、出力375MW相当、1塔の処理ガス量130万N・m³/hの実用機を鋭意製作、据付中である。ここに、試験の内容及びデータ解析の一例について述べる。

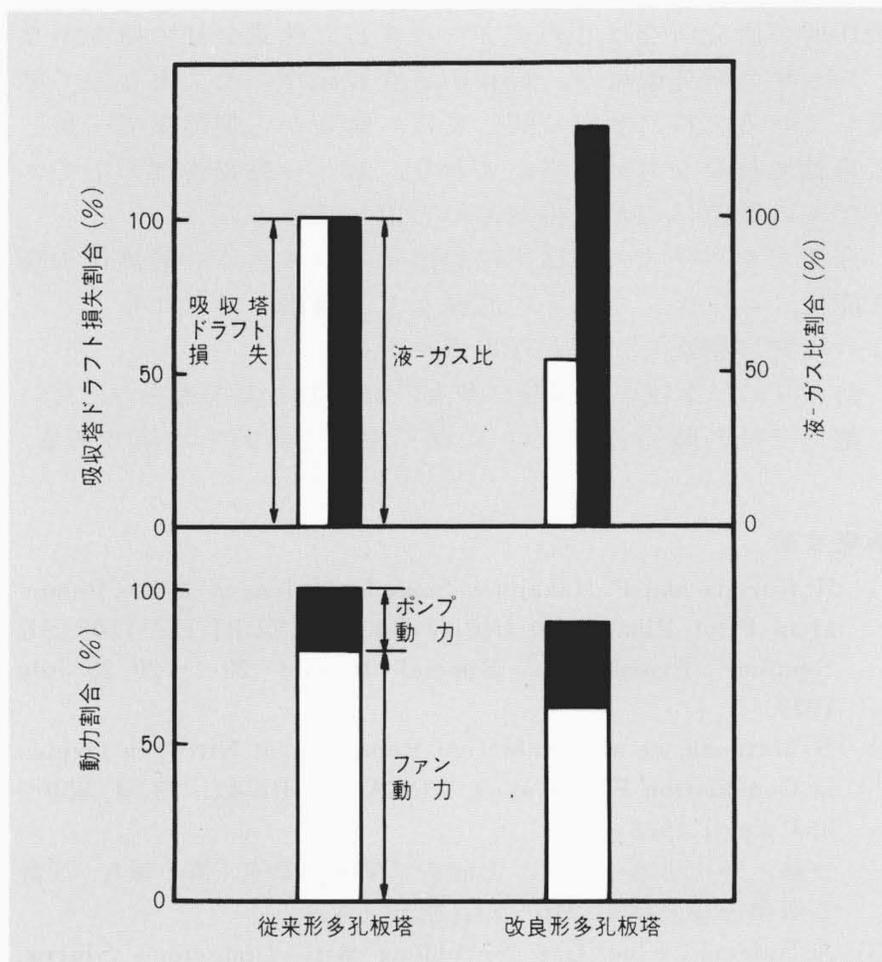


図9 改良形多孔板の効果例 改良形多孔板塔では圧損を大幅に低減できるため、ファン動力の低減が大きく、ポンプ動力は若干増加するが総合的には動力の節減を図れる。

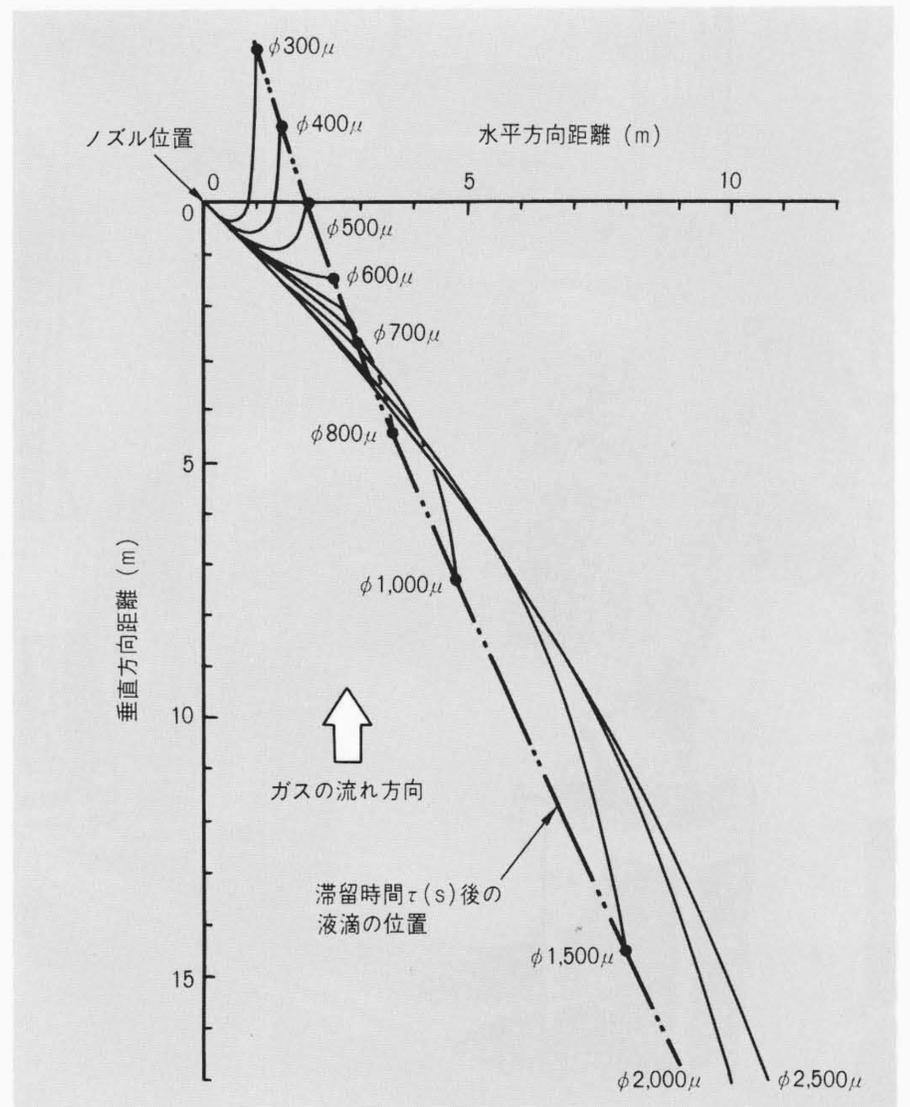


図10 スプレー液滴の飛跡 液滴はその粒径によって様々な飛跡を描いて飛行するので、その挙動を把握した上でスプレー塔の性能を求める必要がある。

(1) スプレーの噴霧特性

スプレー塔では吸収液を微細な液滴として塔内に噴霧し、液滴表面で、ガス中のSO₂を吸収する。したがって、スプレーノズルの噴霧特性は、脱硫性能に影響を及ぼす主要因子となるため、各種形式のノズルの噴霧液量とその分布、液滴径、噴霧角、液膜長さなどの特性試験を実施したが、ホローコーンノズルが最適であった。これらの特性データを基に脱硫性能の評価を行なうが、その際、スプレーノズルから噴霧された液滴の粒径は単一ではなく、大小の液滴がある分布をもって噴霧されるため、各粒径の液滴はその大きさに応じた飛跡を描いて飛行することを考慮すべきである。図10にノズルから噴霧された液滴の吸収塔内での飛跡をコンピュータを用いて計算した結果の一例について示す。同図から、吸収に寄与する滞留時間内の液滴の飛跡を把握して、液滴とガスとの気液接触面積を算出する。このように、液滴の挙動を把握した上でスプレー塔の性能を求める必要がある。

(2) ガスフローの均一化

吸収塔が大形化し、かつ低ドラフト化するに伴いガスの偏流が生じやすくなり、気液接触の不均一が生ずると脱硫性能に影響を及ぼすことになる。したがって、実機スプレー塔に幾何学的に相似な約1/10のモデル装置により、偏流防止のための種々の試験を実施した。図11に吸収塔部のモデル装置を示す。試験の結果、ガスの偏流防止には吸収塔最下段にガス分散板を設けると効果のあることが確認できた。

3.4 スケーリング防止

石炭燃焼排ガスではSO₂濃度が高くなるため、スケーリング防止には特に留意する必要がある。脱硫装置のスケーリングのうち、吸収液中から過飽和析出して生成するのは硬質

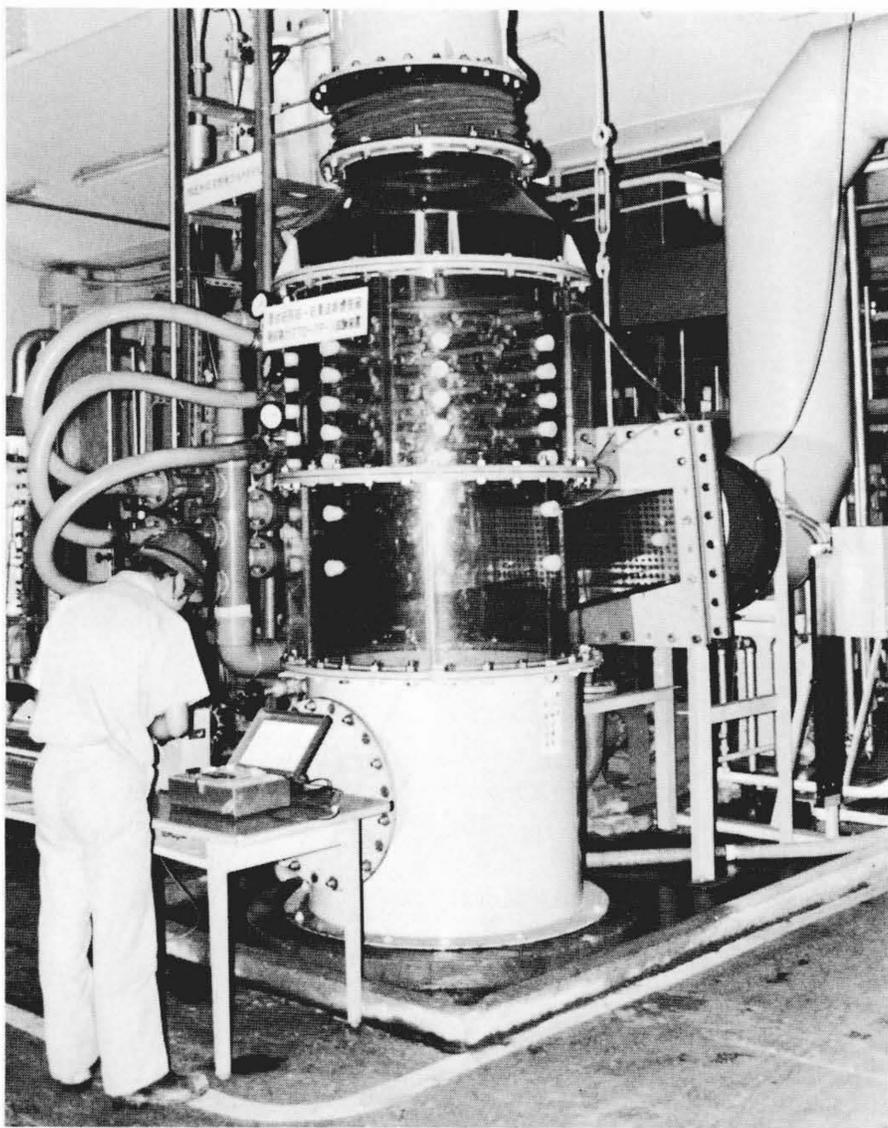


図11 吸収塔部のモデル装置 実機スプレー塔に幾何学的に相似なモデル装置により、ガスの偏流防止に対する方策を見いだした。

で除去も困難であるため、その生成を抑制することが大切である。この対応策として、脱硫装置の副生石こうを種晶として吸収系に戻し、吸収液スラリー中の石こう濃度を約5%以上に維持することによって石こうの結晶化を促進し、石こうの過飽和析出を抑制する方法⁴⁾を実機に適用してその効果を上げている。

3.5 ガスの再加熱

従来、ガスの再加熱はアフタバーナによって行なわれていたが、最近、重油節約の観点から、脱硫装置入口の高温ガスで脱硫後の低温ガスを加熱するガス-ガスヒータが採用されている。ガス-ガスヒータを採用した場合、脱硫装置入口ガスの熱は脱硫後の低温ガスに伝えられ、入口ガスの温度が低下するため、冷却塔でガスを冷却する際、冷却水の蒸発が抑制でき補給水量が低減できる。更に、脱硫後のガス側に水回収装置を設置すれば、ガス中から水分が回収され、白煙発生限界温度を下げ、アフタバーナの燃料の節減を図ることができると同時に、回収水を補給水として再使用することもできる。

3.6 ライニング材

耐食ライニングとしてのゴムライニングについて、耐食性及び耐摩耗性試験ばかりでなく、長期運転に伴って生ずる経時的に発生するふくれ現象についても、詳しい検討を実施している⁵⁾。例えば、図12は各種ゴムライニング材の盲フランジ形テストによる加速ふくれ試験結果を示したものであるが、温度勾配下でのふくれ発生の傾向はライニング材の材質によって、大きく異なることが明らかである。ゴムライニングの使用に当たっては、耐食性、耐摩耗性、耐ふくれ性などを考慮して、取扱い溶液の種類及び温度条件から材質と肉厚を適切に選ぶことが重要である。

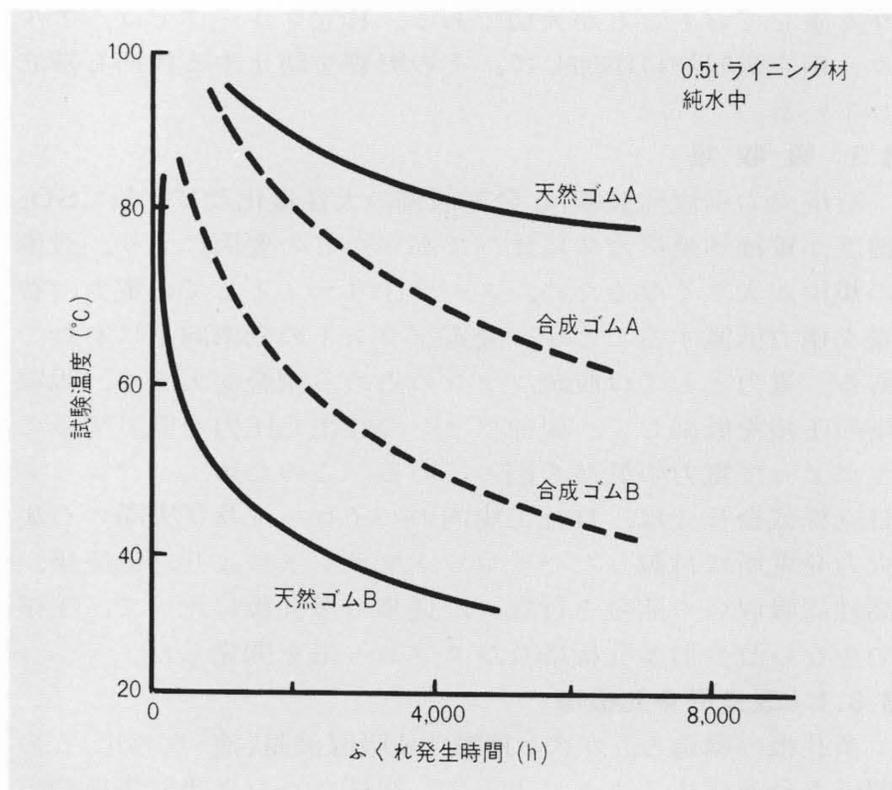


図12 各種ゴムライニング材の加速ふくれ試験結果 温度勾配下でのふくれ発生の傾向は、ライニング材の材質によって大きく異なるので、耐食、耐摩耗性などを考慮して適切な材質、肉厚を選ぶ必要がある。

4 結 言

以上、日立グループの排ガス脱硝・脱硫技術の現状について、その概要を述べた。湿式石灰石-石こう法脱硫については、当初アメリカバブコックアンドウイルコックス社からの技術導入を行ない、自社研究をこれに加えて現在も相互に技術交流を図っている。今後の石炭火力用脱硫としては、石炭輸送との関連から副生物をマスの小さな単体硫黄として回収する乾式脱硫も輸送、貯蔵、排水などの観点から注目されており、現在、鋭意研究、開発を推進している。

一方、脱硝技術については、全くの自社開発であり、日立製作所の研究所をはじめバブコック日立株式会社の研究所などの永年の研究成果が、現在の日立脱硝プロセスとなって結実している。特に触媒に関しては、研究から製造まで一貫して自社で行なう方針を貫いており、厳しい品質管理の下でユーザーの要望にこたえ得るものと信じている。

今後ともニーズの多様化に対応するシステムの最適化や高性能化、ユーティリティの低減などを目指してたゆむことのない研究に精進したいと考えている。

終わりに、本技術の開発に多大の御協力と御指導をいただいた電力会社の関係各位に対し、深く謝意を表わす次第である。

参考文献

- 1) H. Kuroda and F. Nakajima: Some Experiences of NO_x Removal in Pilot Plants and Utility Boilers, EPRI FP-1109-SR Seminar Proceedings Special Report 20-1~20-20(July 1979)
- 2) S. Matsuda, et al.: Selective Reduction of Nitrogen Oxides in Combustion Flue Gases, APCA JOURNAL, 28, 4, 350~353(April 1978)
- 3) 安藤, 外: 排水中のフッ素除去に関する研究(第1報), 石膏石灰学会誌, 133, 216~221(昭49)
- 4) A. Saleem: Flue Gas Scrubbing with Limestone Slurry, APCA JOURNAL 22, 172~176(Mar. 1972)
- 5) 浜田, 外: 温度勾配下におけるゴムライニング材のふくれ現象, 日本接着協会第17回講演要旨集(昭54)