

多様なニーズに対応する排煙脱硫・脱硝の新技術

Latest Technologies for SO_x and NO_x Removal to Answer the Varying Needs of the Industry

野澤 滋* *Shigeru Nozawa*

森田勇人* *Isato Morita*

溝口忠昭** *Tadaaki Mizoguchi*

小室武勇*** *Takeo Komuro*



電源開発株式会社松浦火力発電所納め第1号機用排煙脱硫装置 わが国最大容量のこのプラントは、平成2年6月の営業運転開始以来順調に運転を継続している。

日立グループは、火力発電プラントから排出される排ガス中のSO_x(硫黄酸化物)とNO_x(窒素酸化物)の除去技術について、数多くの研究開発を行うとともに多くの納入実績を持っている。また、これらの技術は海外のメーカーに技術供与され、各国の環境保全に貢献している。

最近、火力発電プラントの大形化や多様化に伴っ

て排煙脱硫・脱硝装置の改良、改善の要求が厳しくなってきている。そこで、脱硫装置ではいっそうの設備の簡素化、ユーティリティの低減および付帯設備の簡素化の要求に対応できるシステムの開発を行った。また、脱硝装置では、緊急時の対応としてガスタービン発電設備の単独設置を検討し、タービンの高温排ガスを直接処理できる触媒の開発を行った。

* バブコック日立株式会社 呉工場 ** バブコック日立株式会社 呉研究所 工学博士 *** 日立製作所 日立研究所

1 はじめに

わが国の火力発電プラント用環境対策技術は世界のトップレベルにあり、各国の環境改善と保全に貢献している。

日立グループでは早くから環境対策の重要性を認識し、その対応技術として各種プロセスの研究、開発と実用化を進めている。その中でも発電プラント用の排煙脱硫装置の主流である湿式石灰石-石膏(こう)法、および脱硝装置の主流である乾式アンモニア接触還元法は、1号機を納入以来いずれも15~20年の実績を持っている。

火力発電プラントでは、石炭燃焼をベースとして、各種燃料燃焼、コンバインドサイクルなどのシステムも多様化し、排煙処理設備についても、低コスト、省資源だけでなく使用条件、付帯設備をも含めた合理化が求められるようになってきている。

ここでは排煙脱硫・脱硝の最新技術として、脱硫排水処理装置を含め、インテリジェント形脱硫システムをさらに簡素化し、ユーティリティの低減を図ったシステム、およびガスタービン発電設備を考慮した高温排ガス用の脱硝触媒の概要について述べる。

2 排煙脱硫技術

2.1 開発の経緯

現在、火力発電用ボイラ排ガス中のSO_x(硫黄酸化物)の処理としてわが国で多数を占めているのは、吸収剤として石灰石を用い、副産品として石膏を回収する湿式石灰石-石膏法排煙脱硫装置である。日立グループでは、この方式の1号機を1974年に納入して以来、火力発電プラント用に20基を超える受注実績を持つ。またこの間、脱硫装置の省資源、省エネルギーのために種々の研究開発と実用化を進めてきた。なかでも湿式脱硫装置の主要機器である吸収塔は、当初多孔板塔を採用していたが、圧力損失が低くスケーリングの少ないスプレー塔を開発し、1981年に実用化した。その後、設備の合理化、脱硫反応の改善を目的に、吸収塔循環タンクに空気を供給し吸収塔一塔で、除じん、吸収、酸化を行うことができるインテリジェント形脱硫システムを開発し¹⁾、わが国最大容量の石炭燃焼1,000 MW火力発電プラントに適用した。このプラントの全容を前ページの写真に示す。このプラントは1990年6月に営業運転を開始し、以来順調に運転を継続している²⁾。これらの運転実績をベースに、さらに高性能、かつ脱硫装置の付帯設備である脱硫排水処理装置を含めた設備の合理化、省エネルギーを目指した

開発を1988年に着手して、各種の基礎試験、モデル試験、パイロット試験を行った。このシステムを低排水インテリジェント形と名づけた。従来のインテリジェント形脱硫システムと低排水インテリジェント形の比較を図1に示す。

開発した主要技術について次に述べる。

(1) 高濃度スラリー技術

吸収塔循環スラリー濃度を増加させることによる、吸収塔循環スラリー量の低減と石膏回収系の濃縮装置(シックナ)の削除を図った。

(2) 低排水化技術

排水量の低減と、系内塩素濃度増加による脱硫性能、

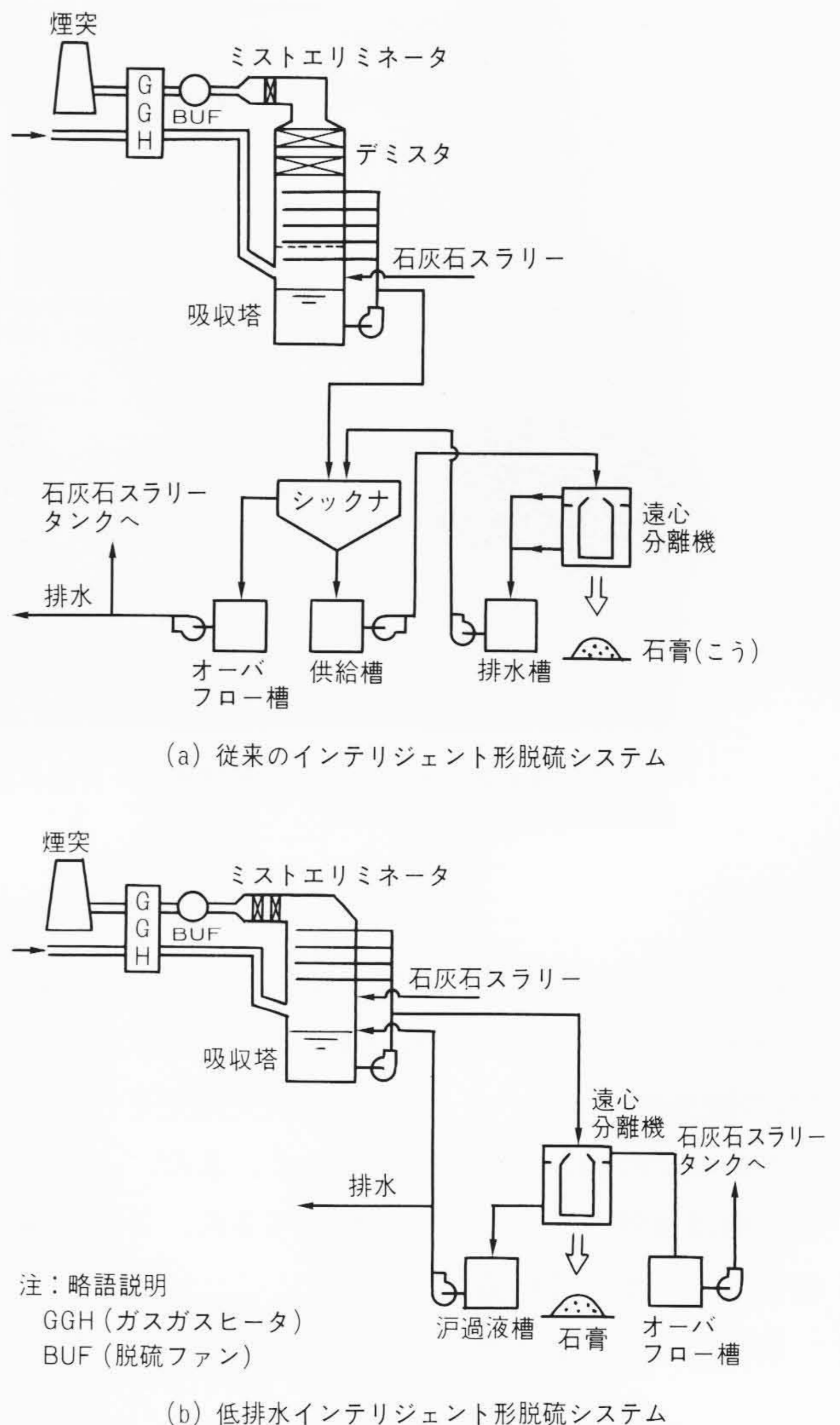


図1 システムの比較 吸収塔循環スラリーの濃度を高めることにより、吸収システムと石膏(こう)回収システムの簡素化を図ることができる。

酸化性能などへの妨害に対する対応技術を確立した。

2.2 開発内容

低排水インテリジェント形脱硫システムでは、吸収系スラリー濃度の増加と系内の塩素濃度の増加を図ることにより、システムの簡素化とユーティリティの低減を可能にするものである。それを達成するために、今回行った開発内容を図2に示す。

2.3 主な試験結果

2.3.1 脱硫性能

系内の塩素が増加すると吸収剤の石灰石の溶解速度が阻害されるため、脱硫性能は低下する傾向となる。一方、吸収液中の石灰石濃度を高めることによって脱硫性能は向上する。しかし、単に吸収液中の石灰石濃度を増加させることは、石灰石過剰率(除去したSO₂量に対して供給する吸収剤、すなわち石灰石の供給量の比率)の増加につながり、ひいては副産品である石膏の純度低下につながる。そこで、吸収液中の固形物全体の濃度を上げることによって、石灰石過剰率一定の条件で吸収液中の石灰石濃度を増加させることができる高濃度スラリー技術の開発を行った。

バブコック日立株式会社では研究所での基礎特性の把握を行った後、工場内に250 m³N/hパイロットプラントを建設し、高塩素濃度下で吸収塔循環スラリー中の固形物濃度を変化させて脱硫性能を測定した。その結果を図3に示す。同図からスラリー濃度を増加させることによって、脱硫率が向上することがわかる。すなわち、脱硫率を一定にすると液ガス比が低減でき、循環液量を低

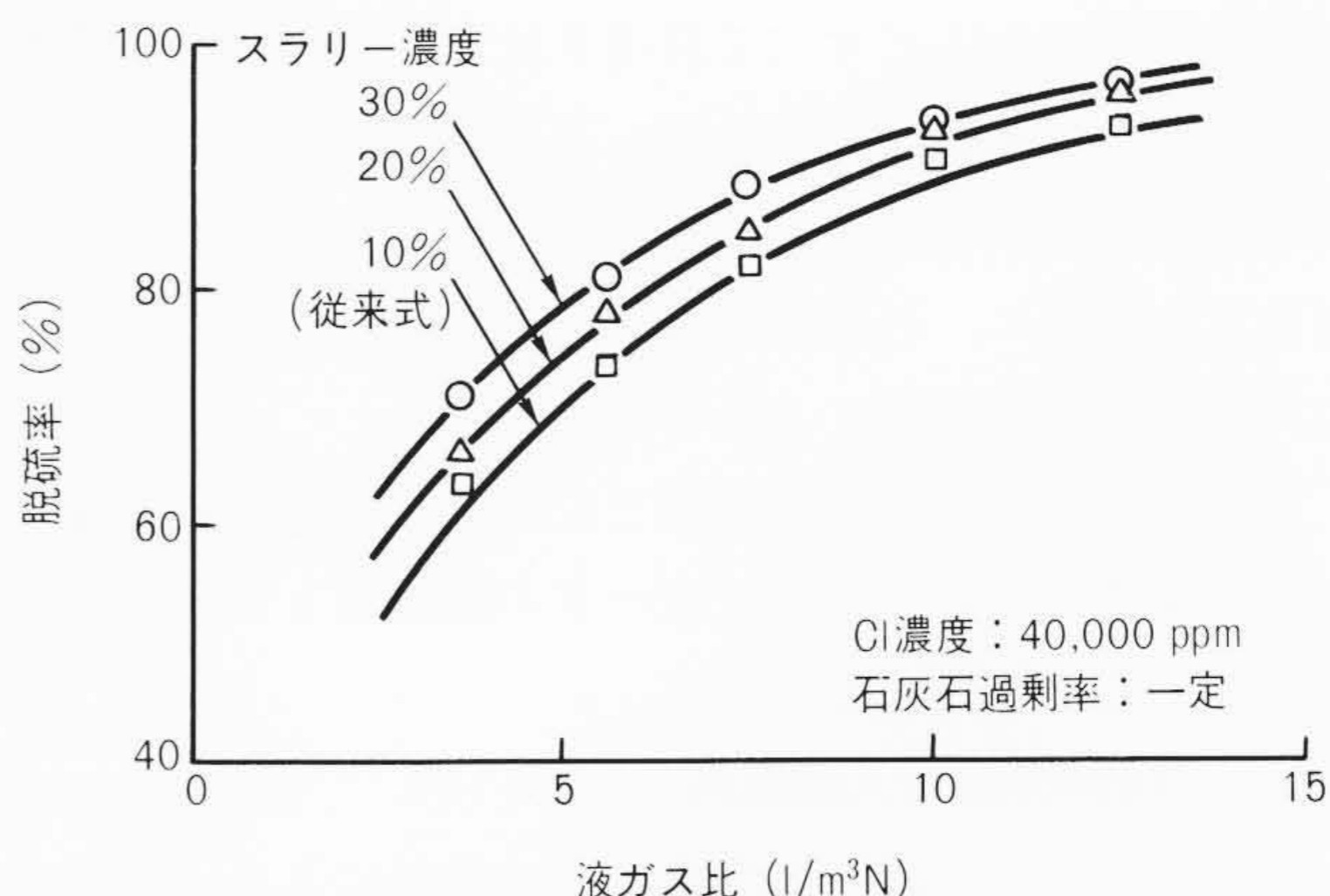


図3 脱硫性能の比較 吸収塔循環スラリーの濃度を高めることにより、高い脱硫性能が得られる。

減することが可能となる。これは、吸収塔循環ポンプ用の電力消費量の低減につながる。

2.3.2 酸化性能および石膏中の不純物除去

吸収塔内で生成した亜硫酸カルシウムは、循環タンク内に空気を吹き込んで酸化させるが、この性能は副産品の石膏純度に影響するばかりでなく、脱硫性能にも影響する。系内の塩素濃度を増加させた条件で酸化性能を確認した結果を図4に示す。酸化用かくはん機を介し空気を微細な気泡として循環タンクに吹き込むため、酸化性能はスラリー中の塩素濃度に影響されないことを確認した。

また、スラリー濃度の酸化性能への影響についても確認試験を実施し、その性能はスラリー濃度に影響されないことを確認している。

現在、副産品の石膏は、ボード用原料とセメントの添

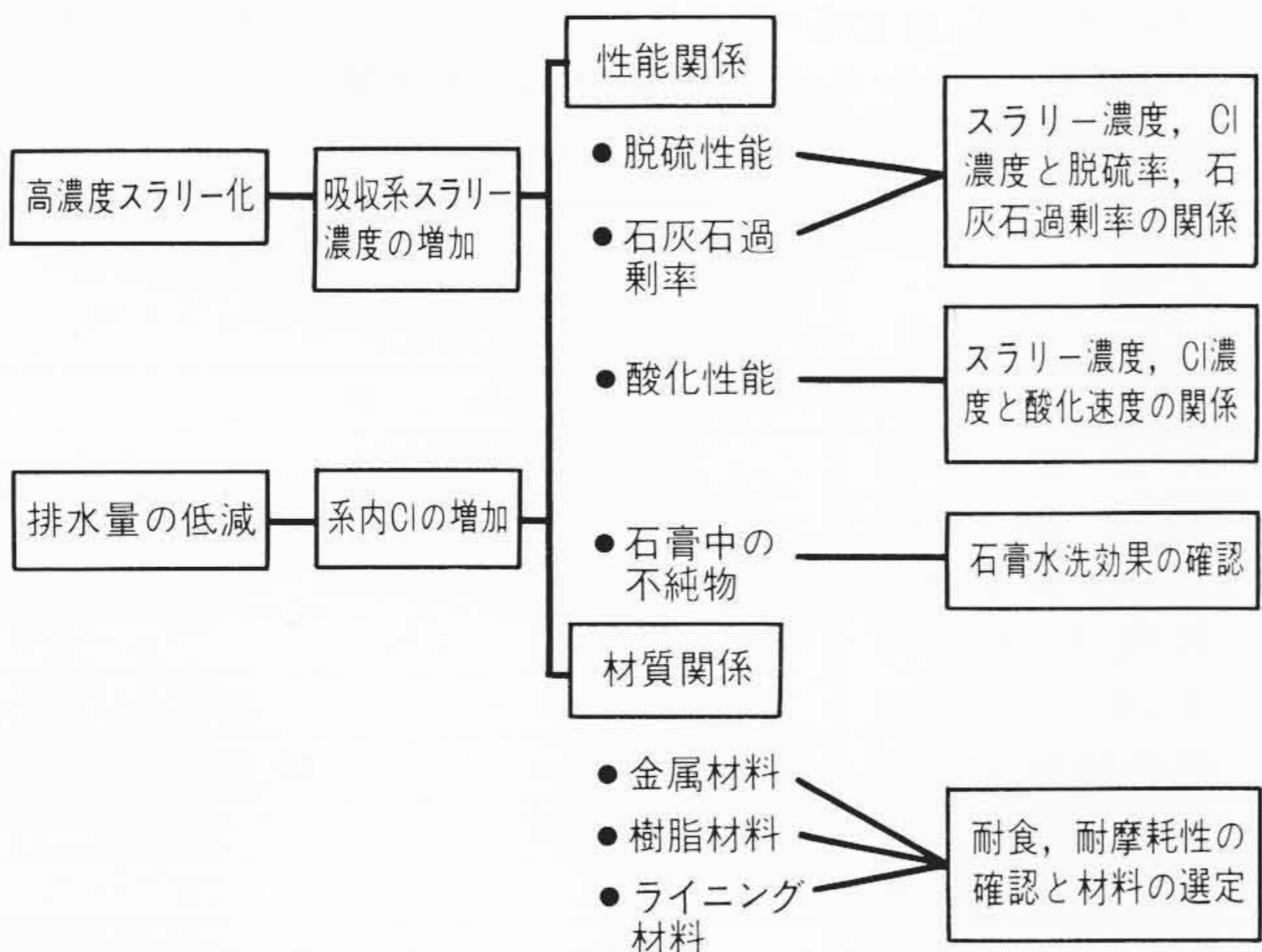


図2 開発目標と開発課題 吸収液の高濃度スラリー化と排水低減時の主要な課題を示す。これらの課題について検討した後、システムの開発を行った。

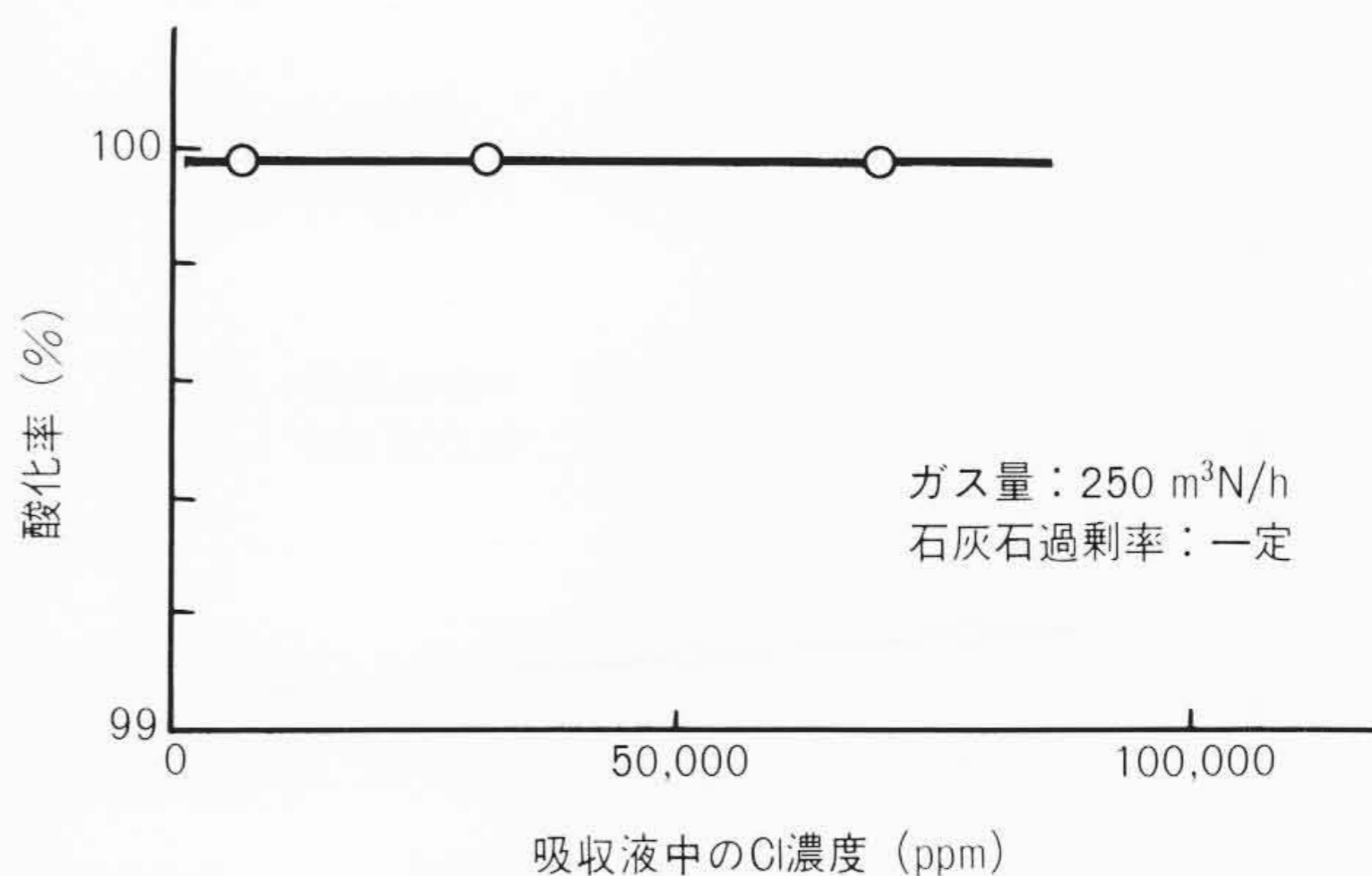


図4 吸収液中の塩素濃度と酸化率の関係 吸収液中の塩素濃度が高い場合でも、酸化用かくはん機によって微細な空気を吹き込むため、高い酸化性能が得られる。

加材としてほとんどすべて利用されているが、石膏中の不純物の中の可溶物質は、ボード用原料としてその混入量に制限を受ける場合がある。スラリー中の塩素濃度が増加した場合に、石膏中に塩素が付着水として残留するため水によって洗浄する必要がある。

水洗による洗浄効果を試験した結果、洗浄水量を適切に選択することによって、ボードの原料用として十分使用できることを確認した。

2.3.3 材料の耐食・耐摩耗

系内のスラリー濃度と塩素濃度の増加により、材料の腐食摩耗環境が厳しくなることが考えられる。スラリー中の石膏濃度を増加させた場合の腐食摩耗速度を求めた結果を図5に示す。石膏濃度の増加は腐食摩耗速度に悪影響を与えず、むしろ緩衝材として作用することがわかった。また、排ガス中のアッシュによって持ち込まれるシリカ(SiO₂)についても同様に検討した結果、実運用上のシリカ濃度であれば腐食摩耗にほとんど影響が出ないことを確認している。

2.3.4 試験結果のまとめ

各種試験結果のまとめを表1に示す。

吸収塔循環液中のスラリー濃度を高めること、および系内の塩素濃度を高めることによって排水量が低減でき、システムを簡素化することならびに吸収塔循環液量を低減できることがわかった。

2.4 実機計画例

石炭燃焼ボイラ用排煙脱硫装置の従来のインテリジェント形と低排水インテリジェント形の性能、およびユーティリティの比較を表2に示す。低排水インテリジェント形ではシステムが簡素化し、ユーティリティの低減が可能となる。

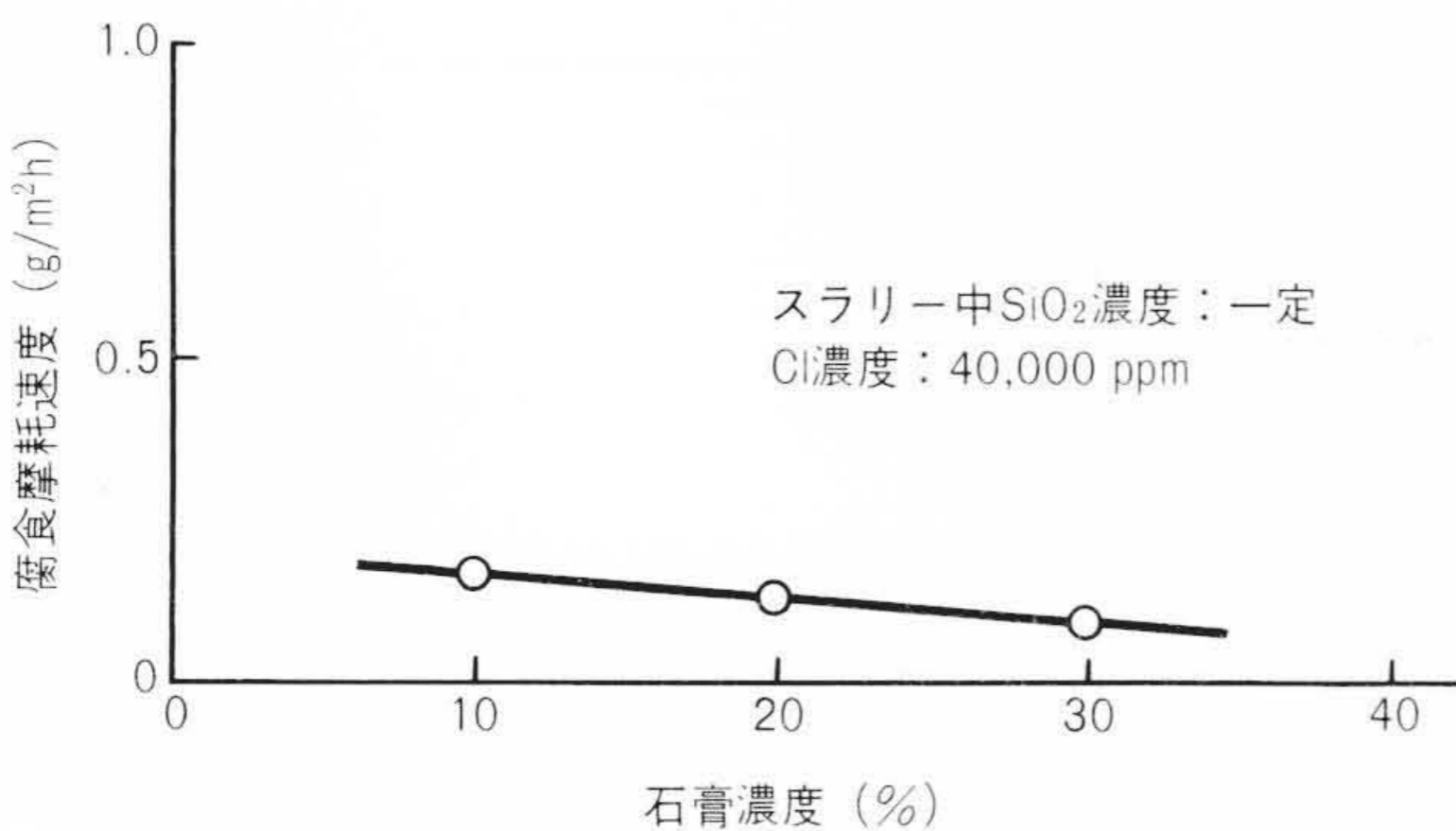


図5 腐食摩耗速度に及ぼす石膏濃度の影響 摩耗性物質であるシリカの濃度一定の条件下で石膏濃度を増加すると、腐食摩耗速度は減少する。

表1 試験結果のまとめ 新しいインテリジェント形脱硫システムに関連する主な試験結果のまとめを示す。システムの簡素化、ユーティリティの低減を図ることができるシステムである。

項目	結果
脱硫性能	●吸収塔循環スラリーの濃度を高めることにより、高性能が得られる。 ●系内の塩素濃度を高めても、脱硫性能が維持できる。
酸化性能	●酸化用かくはん機を使用するため、スラリー濃度、塩素濃度に影響されない。
石膏純度	●水洗水量を適切に選択することにより、ボード用原料として使用できる。
材料	●スラリー濃度、塩素濃度の増加によって腐食、摩耗環境は厳しくなるが、対応可能である。

3 排煙脱硝技術

3.1 開発の経緯

従来、排煙脱硝装置はガス温度が300~400℃の中温領域で運用されてきた。一方、近年では季節的なピーク電力の急増の結果、比較的短期間で設置ができるガスタービン発電設備の導入が検討されているが、この設備からの排ガスは、500~600℃の高温に達し、さらに排ガス中の酸素濃度も十数パーセントと高い。こうした条件で従来の脱硝触媒では熱劣化による触媒活性の低下、および還元剤として添加されたアンモニアの酸化による脱硝率の低下がそれぞれ問題となっていた。

バブコック日立株式会社では、上記の問題を解決する一方、高温での使用に耐えられる触媒の開発を進め、1984

表2 従来インテリジェント形と低排水インテリジェント形の性能比較 吸収塔スラリー濃度を高めること、系内の塩素濃度を高めることにより、吸収塔液ガス比、排水量が低減でき、ユーティリティ消費量が低減する。

項目	従来インテリジェント形	低排水インテリジェント形
燃料	石炭	
入口SO ₂ 濃度	700 ppm	
脱硫率	95%	
入口ダスト濃度	100mg/m ³ N	
石灰石過剰率	2%	
吸収塔スラリー濃度	10%	20%
吸収塔塩素濃度	8,000 ppm	40,000 ppm
吸収塔液ガス比	100(ベース)	86
脱硫排水量	100	25
電力	100	85
補給水	100	75
石灰石	100	100
硫酸	不要	

年から1987年にわたって実施された通商産業省工業技術院のムーンライト計画での高効率ガスタービンパイロットプラント排ガス処理用脱硝装置に適用し、良好な結果を得ることができた³⁾。その後も引き続き実機実ガス中にサンプル触媒を挿入することによって触媒の耐久性を確認するとともに、触媒の高温特性の改良に関する検討を進め、1992年12月には実機が稼動する運びとなった。

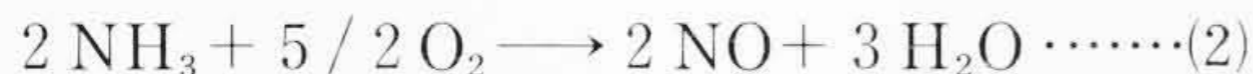
次に、高温脱硝触媒の特徴と実機の概要について述べる。

3.2 高温脱硝触媒の特徴

3.2.1 高温脱硝触媒の特性

脱硝反応は次の(1)式に従って進行し、NOとNH₃が1モルずつ反応してN₂とH₂Oに分解される。

一方、反応温度が高くなると上記の反応のほか、(2)式によって還元剤であるNH₃自身に酸化反応が生じ、脱硝反応に有効に用いられなくなるので、脱硝性能が低下する原因となる。



流通法反応器によって測定したNH₃酸化活性を各種の触媒について図6に示す。開発した改良形の高温触媒では、従来の中温触媒や高効率ガスタービンパイロットで用いた従来の高温触媒と比較してNH₃酸化活性が格段に低減したことがわかる。このことは、改良形の触媒の脱硝性能の向上にも寄与する結果となった。

脱硝性能の温度特性を図7に示す。改良した高温脱硝触媒では、500℃以上の高温でも良好な脱硝性能を示しており、実用上優れた性能を維持することができる。

3.2.2 高温脱硝触媒の耐久性

脱硝触媒の耐久性は、初期性能とともに実用化のための重要な課題である。

実機実ガスに挿入されたサンプル触媒の脱硝性能を調

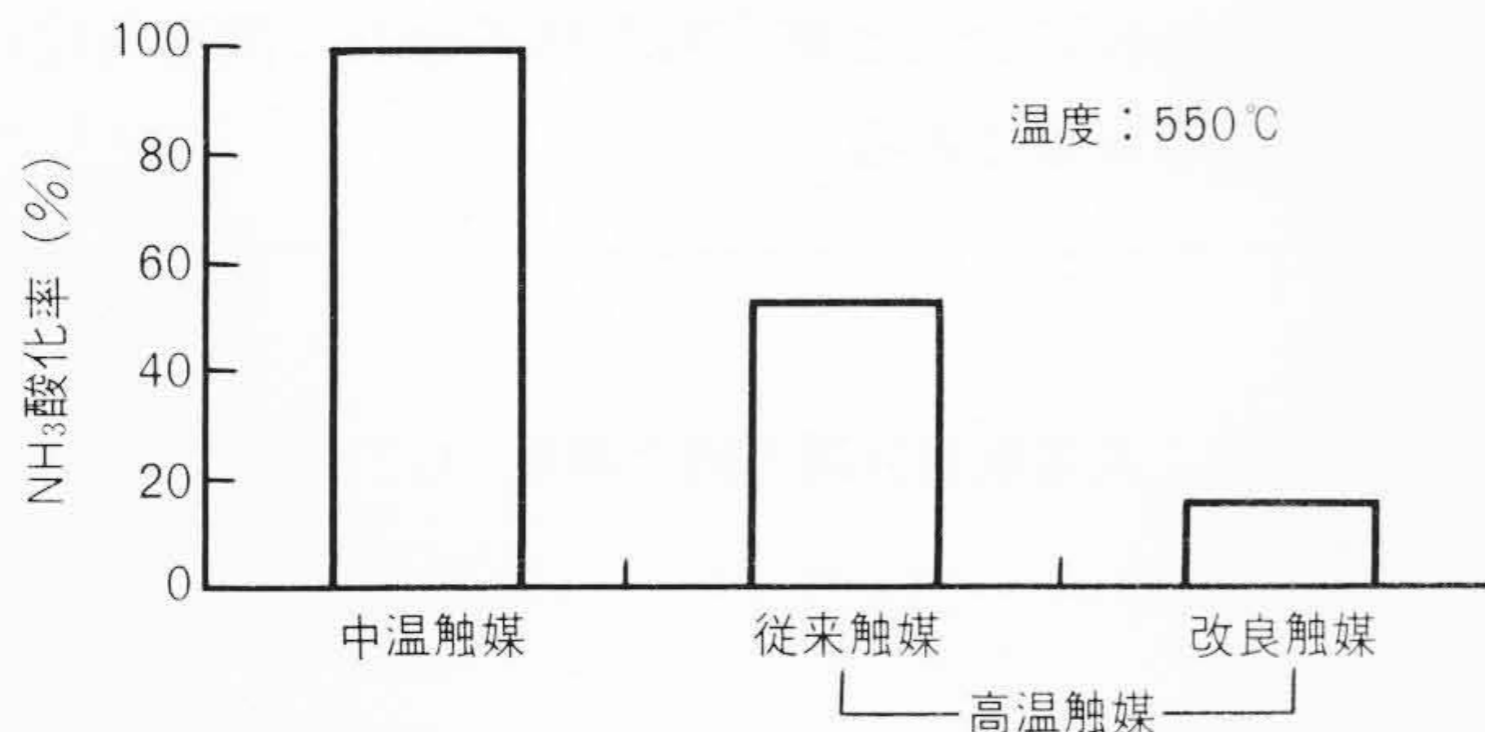


図6 触媒のNH₃酸化活性 改良形の高温脱硝触媒のNH₃酸化活性を大幅に低減した。

査した結果を図8に示す。

中温触媒では、ごく短時間の運転で脱硝活性は大きく低下し実用が不可能であったが、高温脱硝触媒は約5年間の試験後でも十分な活性を維持しており、実用上優れた耐久性を持っていることを確認した。改良触媒についても約1.5年の試験を実施し、従来の高温脱硝触媒と同

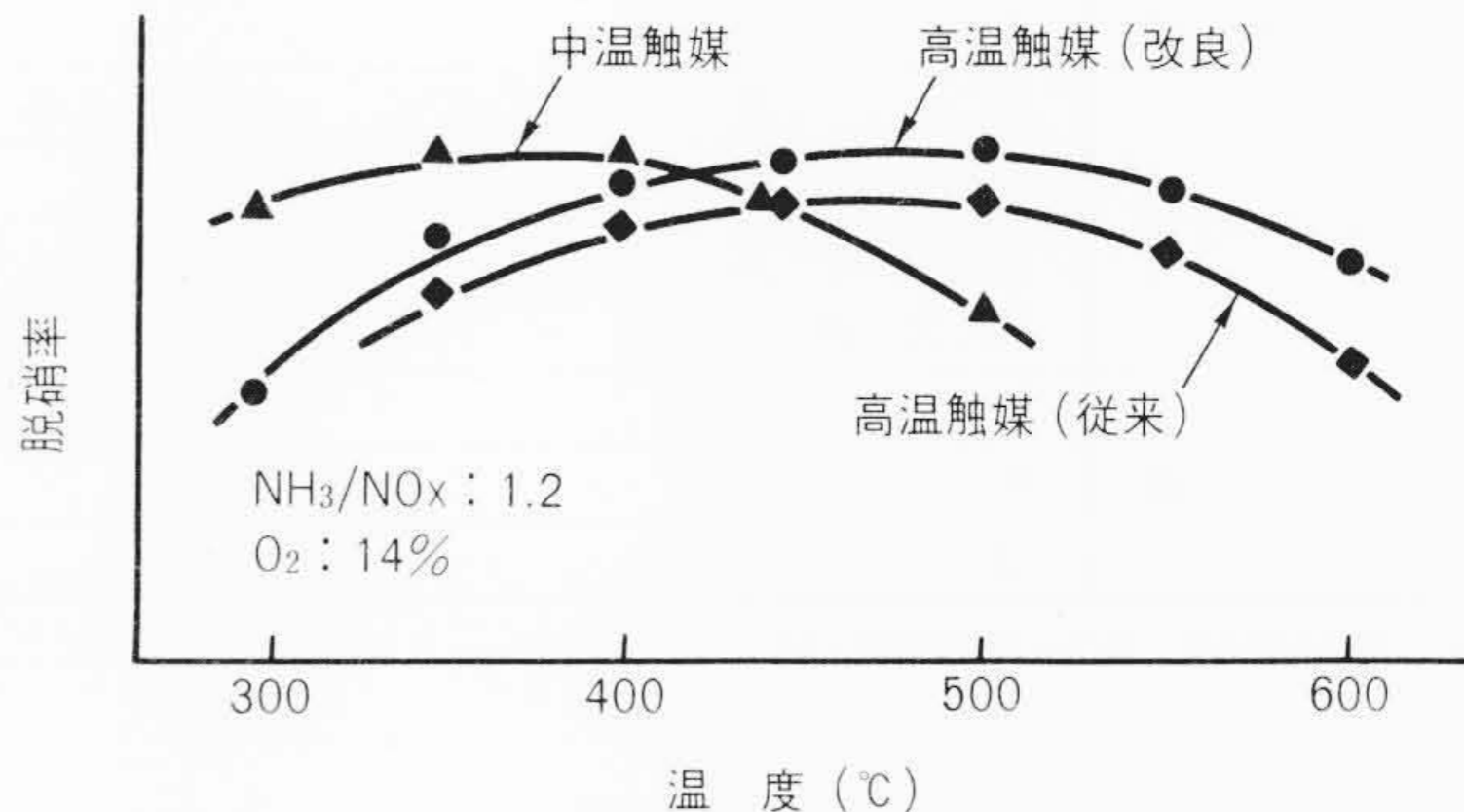


図7 脱硝性能の温度特性 改良した高温脱硝触媒では、500℃以上でも良好な性能を維持できる。

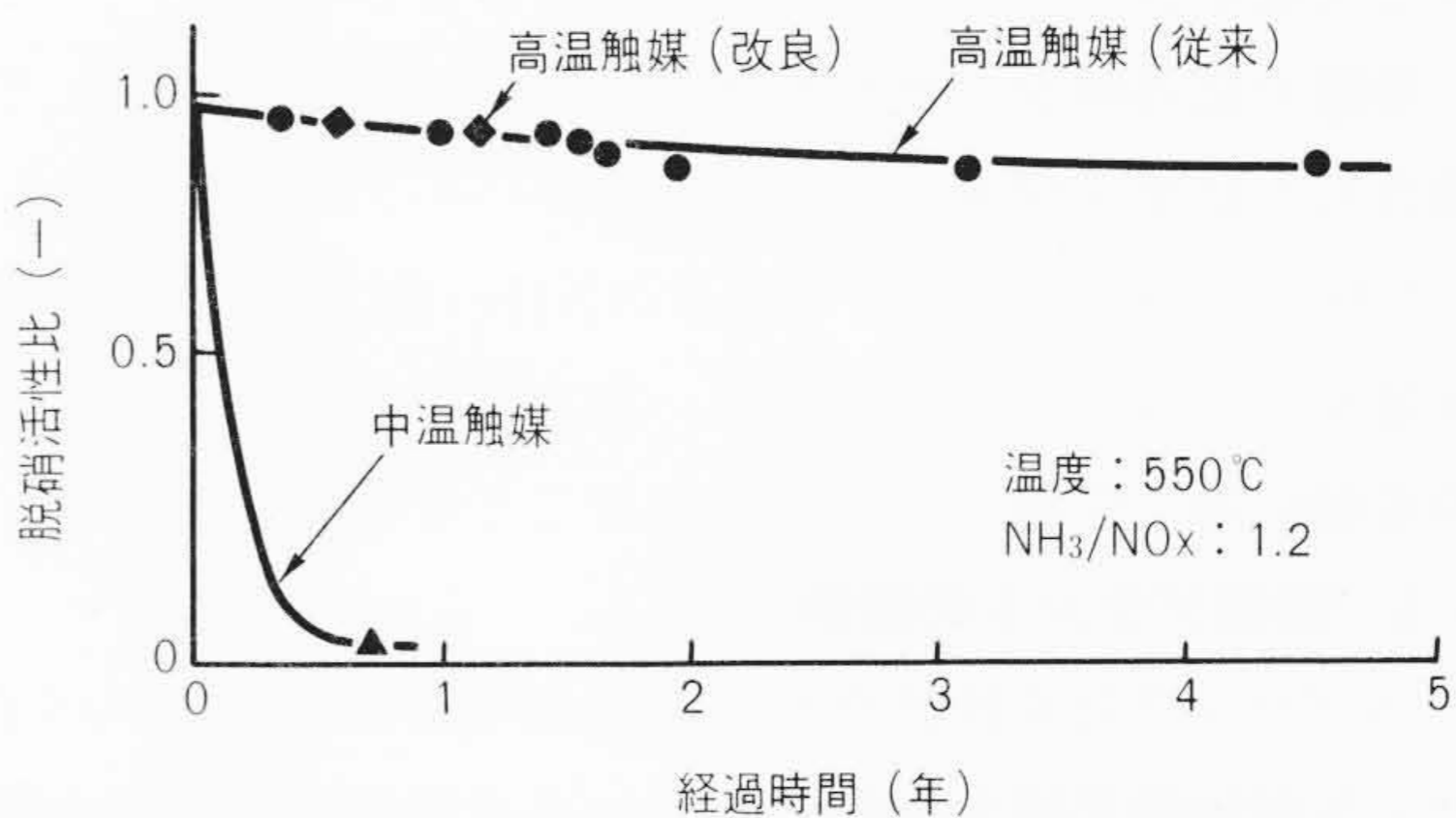


図8 触媒の実ガス耐久性試験結果 高温脱硝触媒は、実用上優れた耐久性を持っている。

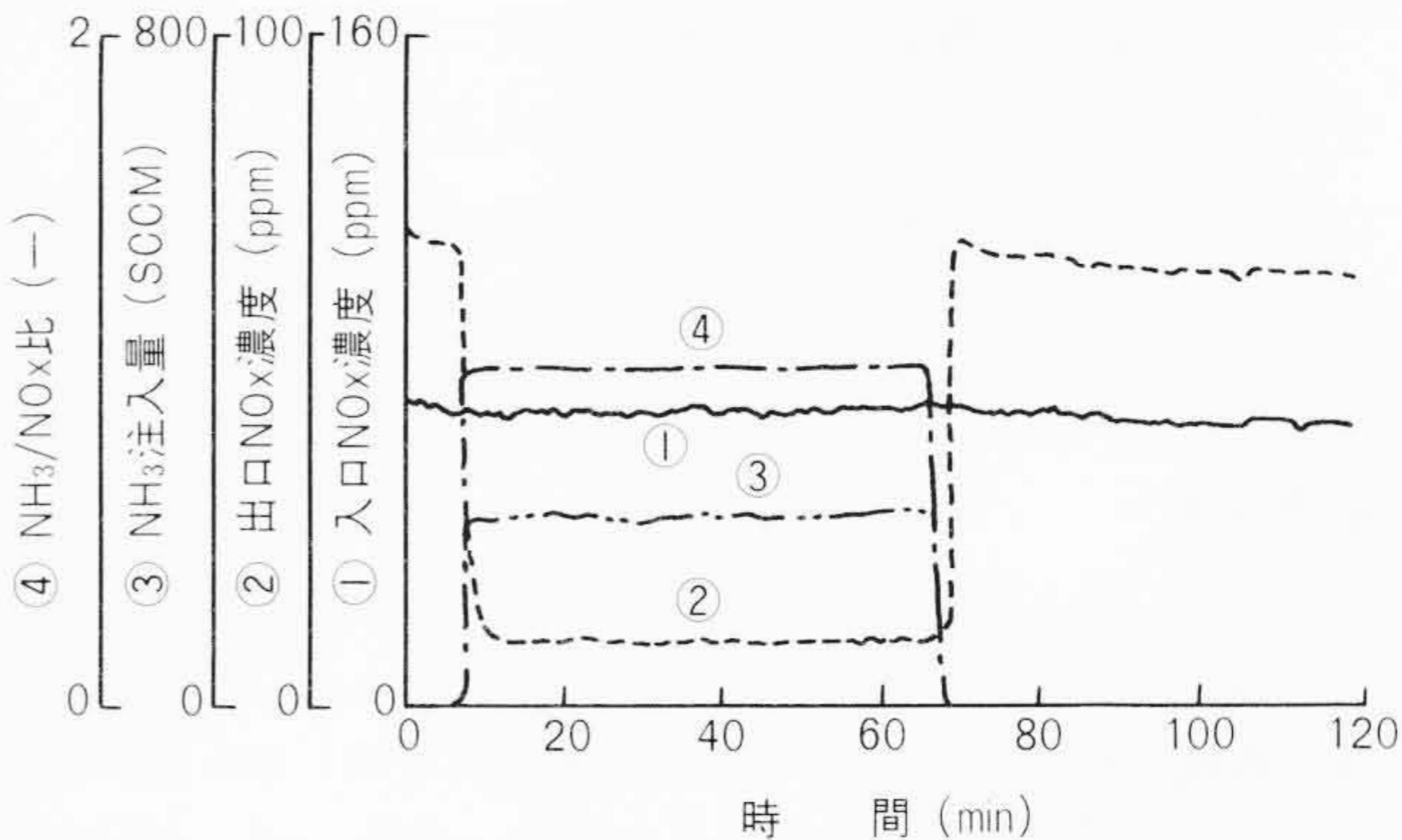


図9 高温脱硝触媒の反応応答性 高温脱硝触媒の反応応答性は十分に速く、負荷変動に対し優れた特性を持つ。

表3 脱硝装置計画条件と設備仕様の一覧 高温脱硝装置の1号機の運用開始は、1992年末に予定されている。

項目	仕様	東京電力株式会社豊洲ガスタービン発電所	東京電力株式会社袖ヶ浦ガスタービン発電所
ガスタービン	形式	MS6001B	MS9001E
	出力	41,700 kW×2	127,000 kW
	燃料	ガス	ガス
脱硝計画条件	ガス温度	534(Max.568)°C	551 °C
	入口O ₂ 濃度	14.4%(Dry-vol)	14.7%(Dry-vol)
	入口NO _x 濃度	50 ppm(Dry-vol, O ₂ 16%)	50 ppm(Dry-vol, O ₂ 16%)
	出口NO _x 濃度	20 ppm(Dry-vol, O ₂ 16%)	20 ppm(Dry-vol, O ₂ 16%)
	脱硝率	60%	60%
設備仕様	方式	乾式アンモニア接触還元法	
脱硝反応器	数量	2基	1基
	形式	横流れ固定床式	
	主要寸法	幅約8.4×長さ約6.1×高さ約8.7(m)	幅約14.5×長さ約6×高さ約12(m)
	圧力損失	80 mmH ₂ O以下	100 mmH ₂ O以下
触媒	形式	板状触媒(高温仕様)	
	形状	公称 6 mmピッチ	
	成分	酸化チタン系	

注：略語説明 NO_x(窒素酸化物)

様の経時変化を示すことを確認した。

3.2.3 脱硝触媒の反応応答性

ガスタービン発電設備では、急速な負荷変動に対応できる反応応答性の速い触媒を用いる必要がある。

触媒の応答性を、燃焼ガスを用いた試験装置によって検討した結果を図9に示す。

NH₃の注入、停止に伴い出口のNO_x(窒素酸化物)濃度は速やかに変化して十分に速い応答性を持っており、負荷変動に対して優れた触媒であることを確認した。

3.3 実機プラントの概要

バブコック日立株式会社は、高効率ガスタービンパイロット用脱硝装置の実績により、東京電力株式会社の豊洲ガスタービン発電所に2基、および同社袖ヶ浦ガスタービン発電所に1基、それぞれガスタービン用脱硝装置を納入する運びとなった。これらの脱硝装置の概略の計画条件、および設備仕様を表3に示す。

この設備は、排気消音器と煙突間に設置されており、全体配置上横流れ方式を採用した構造となっている。特に反応器の設計でも従来の中温脱硝装置と異なった配慮を必要とするが、ムーンライト計画での実績に基づいた

信頼性のある計画を進めており、1992年末には1号機の運用を開始する予定である。

4 おわりに

以上、ここでは最新のニーズに対応できる排煙脱硫技術と排煙脱硝技術の概要について述べた。

排煙脱硫技術では、高濃度スラリー脱硫技術の適用で吸収塔循環スラリーの濃度を高めることができると、系内の塩素濃度を高め排水を低減することによってシステムの簡素化、ユーティリティの低減が図れることを確認した。

また、排煙脱硝技術では、500~600°Cの高温度でも実用上十分な性能と耐久性を持った触媒の開発・改良によって、ガスタービン出口の高温の排ガスでも直接脱硝処理が可能であることを確認するとともに、実機への適用を図った。

今後も、排煙脱硫・脱硝技術の改良改善に全力を尽くすとともに、各種の新しいニーズにこたえられるシステムを開発する考えである。

終わりに、本稿の作成に際しご指導、ご協力をいただいた電源開発株式会社と東京電力株式会社の関係各位に対し感謝する次第である。

参考文献

- 1) 黒田, 外: 最近の排煙脱硫脱硝技術, 日立評論, 69, 10, 911~918(昭62-10)
- 2) 西岡: 松浦火力発電所1号機海外炭専焼1,000 MWプラントの計画概要, 火力原子力発電, 40巻, 4号, 395~406(平1-4)
- 3) 川本, 外: 高温脱硝装置の研究開発 GTSJ15-59, p.90-95(1987)