
大気汚染防止対策特集

活性炭法排ガス脱硫	53
火力プラント排ガスの測定と挙動	58
触媒式自動車排気ガス浄化装置	63
自動車排気ガスの測定法	68
電気集塵装置と工業煤塵の性状についての技術的諸問題	72
静電凝集—遠心集塵方式(PC-MC)の開発研究	77
工業煤塵濃度の確率分布と集塵装置の 保証集塵率およびその許容差の数値解析	81

活性炭法排ガス脱硫

Desulphurization Process of Flue Gas by Active Carbons

田村善助* 菱沼孝夫** 久村輝雄***
Zensuke Tamura Yukio Hishinuma Teruo Hisamura

要 旨

本活性炭吸着法は活性炭の特殊性を燃焼排ガスの脱硫に適用してSO₂を除去し、SO₂吸着後の活性炭を水洗いによって脱着再生してくり返し使用する方法である。

本法は財団法人工業開発研究所および東京電力株式会社と共同で開発したもので、通産省工業技術院の大形プロジェクトに採用され、委託研究の第1段階として6,000 Nm³/h テストプラントが東京電力五井火力発電所内に本年1月末に設置され、7月末まですでに約2,300時間の運転研究が行なわれている。

本報においては、本活性炭法のプロセス、6,000 Nm³/h テストプラントおよび試験結果の概要について紹介する。

1. 緒 言

経済の急速な発展に伴い、わが国のエネルギー需要は急激に増大し、その構造も大きく変わった。とくに石油はその経済性から石炭に置き替わり、その需要量は最近著しく増加し、今後はますます増加する傾向にある。

わが国で使用されている石油は、供給力の関係からその大半をイオウ含有量の多い中近東地域からの輸入に依存しているため、この燃焼による亜硫酸ガスの大気汚染は

- (1) 急速な工業生産の発展
- (2) 工場単位、容量の大形化
- (3) 工業のコンビナート化
- (4) 都市計画、工業立地計画の立ちおくれ
- (5) 地形と気象条件

などの諸要素によって最近汚染量の増大、汚染地域の拡大をまねき、イオウの除去対策が急がれている。

イオウ分の除去法としては、重油からの直接脱硫、ガス化脱硫、燃焼排ガス脱硫などがあり、それぞれ特長をもっているが、現在早期実用化の可能性あるものは排ガス脱硫法であり、活性炭吸着による脱硫法はこの一つの有力な方法である。本法は財団法人工業開発研究所および東京電力株式会社と日立製作所が共同開発したもので、活性炭の特殊な性質を利用し、排ガス中のイオウ酸化物を吸着除去するものである。

通産省工業技術院では、排ガス脱硫技術の開発が公害対策としてきわめて緊急に解決を要する事項であるとして、昭和41年度から新しく発足した大形プロジェクトの研究開発をテーマの一つに取り上げ、現段階で最も研究が進んでおり、かつ有望な方法として活性炭法と活性炭酸化マンガソ法（三菱重工株式会社—中部電力株式会社の共同開発）を委託研究の対象に選定した。東京電力株式会社と日立製作所は工業技術院から「活性炭法による大形重油火力発電所排ガス中のイオウ除去技術の研究開発」というテーマの委託研究を共同で受託し、その開発の推進を図っている。

委託研究の第1段階として処理ガス量6,000 Nm³/h (2,000 kW 相当) のテストプラントを本年1月末に東京電力五井火力発電所内に設置し、7月末現在すでに約2,300時間運転して各種試験を行ない、脱硫率90%を得る見通しを得ている。なお本テストプラントは本年10月まで運転し、42年度に新設した硫酸濃縮装置も含めたプロ

セスの性能確認ならびにスケールアップに伴うプロセス上の諸問題を検討することになっている。

2. 乾式排ガス脱硫法

排ガス脱硫法を原理的にみると、吸着剤あるいは吸収剤にて吸着または吸収させるとか、亜硫酸ガスを酸化して無水硫酸にするとか、亜硫酸ガスをアルカリにて中和するとか、いずれも比較的簡単であるが、重油燃焼排ガスのように亜硫酸ガス濃度が低く、かつ膨大なガス量のものでは、いかに、経済的に脱硫処理するかということに技術的なむずかしさがある。

わが国の排ガス脱硫に関する研究は、燃料事情、社会環境などの特殊性からきわめて盛んで、世界的にみた場合、ドイツと並んでトップレベルにあり、工業技術院の大形プロジェクト委託研究により脱硫技術はさらに大きく飛躍するものと思われる。

排ガス脱硫法を大別すると、湿式法と乾式法の二つに分けることができる。

湿式排ガス脱硫法には、水洗法、石灰乳法、アンモニア水法などがある。これらはいずれも水溶液による排ガスの洗浄方式のため、排ガス温度低下と水分増加による拡散力低下によって起こる煙突近傍の局地汚染の問題、洗浄水の処理と水質汚濁の問題、低濃度回収液のため副生物の経済的回収困難などの問題がある。古くはイギリスのBankside火力発電所などに採用されたが、火力発電所などの低濃度亜硫酸ガスを含む多量の排ガスを処理する脱硫法としては乾式脱硫法に比べて現在一步後退した形になっている。

乾式排ガス脱硫法には吸着法（活性炭法、半成コークス法）、吸収法（活性炭酸化マンガソ法、アルカライズド・アルミナ法）、接触酸化法（気相硫酸法、硫酸回収法）などがあり、現在諸外国において研究されている。活性炭法の紹介に先だちおもな乾式法について以下述べる。

2.1 ラインルフト法

本法は西ドイツのReinluft社が開発した吸着法である。吸着剤としては、石炭、褐炭、泥炭などを約600℃にて乾留した半成コークスを使用する。塔は上部が吸着塔、下部が脱着塔になっており、半成コークスは塔頂部から塔内に搬入され、ゆっくり塔内を落下しながら燃焼排ガスの脱硫を行ない下部の脱着塔にはいる。脱着塔では約400℃に加熱された不活性ガスによってSO₂を吸着した半成コークスを加熱脱着する。脱着後のガスはCO₂、H₂OおよびSO₂を含み、濃度の高いSO₂を硫酸回収工程に回す。脱着塔を落下しながら脱着された半成コークスは冷却後、振動ふるいによりダストおよび微細粉をふるい分けされ再び塔頂部から塔内に搬入される。

* 日立製作所日立研究所 工学博士

** 日立製作所日立研究所

*** バブコック日立株式会社呉工場

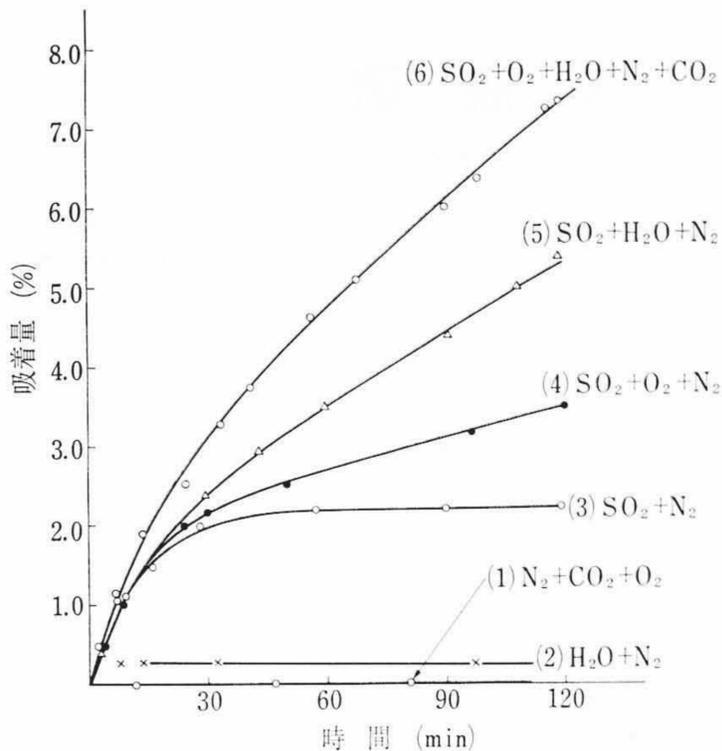


図1 各種混合ガス中における活性炭の吸着量

2.2 活性酸化マンガ法

本法は三菱重工株式会社が開発した吸収法である。活性酸化マンガンの粉末を吸収塔内に吹き込み、燃焼排ガス中のSO₂と反応させて脱硫する。反応後の硫酸マンガンの粉末はコットレルなどにて捕捉(ほそく)し、硫酸マンガ水溶液としたのち、アンモニアと空気により硫酸を回収するとともに活性酸化マンガンを再生する。

2.3 アルカライズド・アルミナ法

アメリカの鉱山局が開発した吸収法である。吸収剤はAl₂O₃を主体とするアルカリ性吸収剤で、これを吸収塔上部から落下させ、下部から上昇する燃焼排ガスと接触させて脱硫する。130~330°CでSO₂およびO₂と反応して生成した硫酸ソーダは、吸収塔から取り出され、650°C付近にてH₂, COなどの還元性ガスで処理されて吸収剤を再生し、同時にH₂Sを得る。このH₂Sをクラウス炉に送ってイオウとして回収する。

2.4 接触酸化法

450°C付近の高温の燃焼排ガスを五酸化バナジウム(V₂O₅)などの触媒を充てんした反応塔に導き、SO₂をSO₃に酸化させる。このSO₃を冷却し、燃焼排ガス中のH₂Oと反応させて硫酸をつくるか、またはアンモニアを吹き込み気相反応によって硫酸をつくるか二つの脱硫法がある。前者はペネルック法と称され、アメリカのPennsylvania Electric Co., Monsanto Chemical Co., Research Cottrell Inc. および Air Preheater Co. が共同で開発したものである。後者は東工大清浦教授の発案になるもので、東洋高压株式会社、東京芝浦電気株式会社、石川島播磨重工業株式会社、東洋エンジニアリング株式会社が共同で研究中である。

2.5 炉内吹込み法

この方法は西ドイツで開発されたもので、炉内に石灰またはドロマイト微粉を吹き込み、炉内でSO₂と反応させ、硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムとして捕捉脱硫する方法である。

3. 活性炭吸着法プロセス

3.1 活性炭によるSO₂吸着現象

図1は各種混合ガスのふん囲気中に活性炭を置き、活性炭の吸着量を測定したものである。

(1)の(N₂+CO₂+O₂)系混合ガスは活性炭にほとんど吸着されていない。したがってN₂, CO₂, O₂の単味ガスは活性炭にほとんど吸着されないものと考えられる。(2), (3)の(H₂O+N₂)系, (SO₂+N₂)系の場合、吸着量はそれぞれ15分, 40分で飽和吸着量に達し、

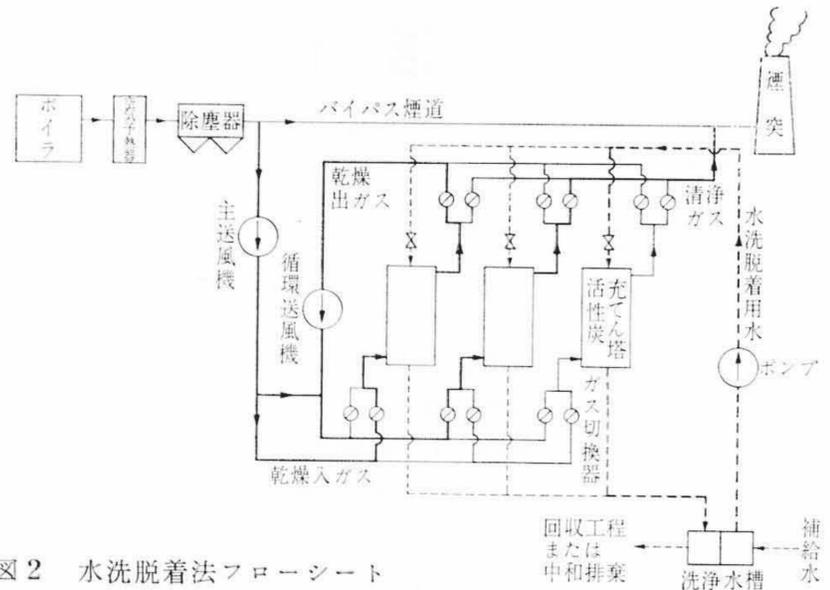


図2 水洗脱着法フローシート

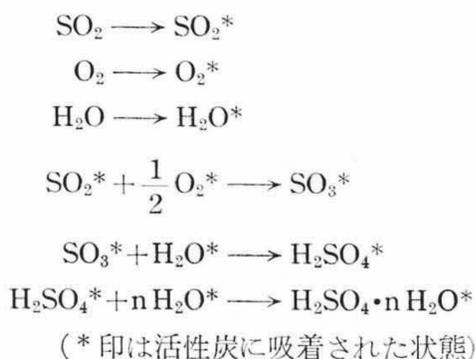
その後吸着量の増加はみられない。したがってSO₂, H₂Oが単味の場合、吸着はされるが、吸着量はわずかである。しかし(4), (5)の(SO₂+O₂+N₂)系, (SO₂+H₂O+N₂)系のようにSO₂とO₂, またはH₂Oが共存する場合、120分経過しても飽和吸着量に達せず吸着量は増加一方であり、その吸着量も各単味ガスの吸着量の和よりも大きな値になっている。ボイラ排ガスと同一成分にした(6)(SO₂+O₂+H₂O+N₂+CO₂)系の場合にはさらに吸着量は増大し、飽和吸着量に達するまで30時間以上かかる。

これらのことから活性炭によるSO₂の吸着は、(3)のようにSO₂が単味の場合には単なる物理吸着であるが、(6)のようにSO₂がO₂およびH₂Oと共存する場合には物理吸着のほかに活性炭の触媒作用による化学吸着によって吸着される。

ボイラ排ガスの組成は一般に

- H₂O=10~13%
- CO₂=10~13%
- O₂= 3~ 6%
- SO₂=0.10~0.14%

ほかには大部分N₂となっており、SO₂はO₂およびH₂Oと共存している。したがってボイラ排ガス中のSO₂を活性炭により脱硫する場合にも化学反応を伴う吸着現象がみられる。すなわち活性炭はSO₂の吸着、続いてその酸化によるSO₃の生成、SO₃の水和反応によるH₂SO₄の水分による稀釈などの反応を逐次たどりボイラ排ガスから脱硫する。これを式で表わすと、



となり、このことはSO₂を吸着した活性炭を水洗することによってH₂SO₄の形でほとんど抽出、脱着できることから裏付けができる。

以上のようにSO₂がO₂, H₂Oと共存する場合の活性炭のSO₂吸着が、単なる物理吸着ではなく、その吸着量の大半が化学反応を伴う化学吸着によって吸着されていることに着目し、この活性炭の特殊性をボイラ排ガスの脱硫に適用してSO₂を除去し、SO₂吸着後の活性炭を水洗によって脱着再生し、くり返して使用することが、本活性炭吸着法の根幹をなすものである。

3.2 プロセスの概要

図2に本法のフローシートを示す。ボイラの空気予熱器を出た排

ガスは除じん器にてすすおよび粉じんを除去されたのち、主送風機によって活性炭充てん塔に送られ、ここで浄化され煙突から大気中に放出される。バイパス煙道はボイラの起動停止時、脱硫装置の休転時および異常停止時などに使用される。

活性炭充てん塔は数個の塔から構成されており、各充てん塔を操作別に分けると、

- (1) 乾 燥 部
- (2) 吸 着 部
- (3) 水洗い脱着部

になる。

乾燥部は水洗い脱着後のぬれた活性炭をボイラ排ガスの顕熱によって乾燥させるとともに SO_2 の吸着も行なう。

吸着部はボイラ排ガス中の SO_2 を最終的に除去するとともに乾燥部出ガスに含まれる水滴、ミストを除去する。

水洗い脱着部は SO_2 を吸着した活性炭を水洗いし、 H_2SO_4 を抽出離脱させ、活性炭を再生する。

各活性炭充てん塔は出入口に設置されたガス切換器によってガスの切換えを行ない、活性炭を再生しながら連続的に使用されてボイラ排ガスの脱硫を行なう。すなわち活性炭は吸着、水洗い脱着、乾燥の3工程を1サイクルとしてくり返し使用される。

主送風機を出たボイラ排ガスの一部はまず乾燥部の活性炭充てん塔にはいり、水洗い脱着後のぬれた活性炭を乾燥する。乾燥部を出たガスは主送風機によって吸引加圧され、乾燥に使用した残りのボイラ排ガスと合流し、吸着部の活性炭充てん塔にて SO_2 が除去され煙突から大気中に放出される。吸着部入ガスの SO_2 濃度は、乾燥部においても SO_2 の吸着が行なわれるため、ボイラ排ガス中の SO_2 濃度より薄くなる。また乾燥部出ガスは活性炭の乾燥終了までは $50 \sim 60^\circ\text{C}$ で水滴およびミストを含むが、吸着部の活性炭充てん塔を通る間にその水滴、ミストは捕集され、吸着熱、反応熱のため吸着部出ガス温度は 100°C 以上にて煙突にはいる。

水洗い脱着部の活性炭充てん塔はガスを遮断し、充てん塔上部から注水することにより活性炭が吸着している H_2SO_4 を抽出除去する。水洗い脱着部を出た稀硫酸を含む排水は洗浄水槽に戻る。

洗浄水槽は硫酸の濃度によって数個に区別されており、活性炭充てん塔への注水は硫酸の濃いものから薄いものの順序で使用され、最後は硫酸を含まない新水によって活性炭を水洗い浄化する。このように水洗い脱着用の水はくり返し使用されるため新水の補給水量は少なく済み、しかも高濃度の硫酸をうることができる。

洗浄水槽中の最も濃い硫酸を含む排水は、副産物回収工程に回わされるか、または中和廃棄するかの方法によって処理される。

活性炭を水洗い脱着したのちの濃度約 20% 程度の硫酸を含む排水は、濃縮して硫酸として回収するか、あるいは硫酸安、石膏などの2次製品として回収することができる。また中和廃棄の場合は海水で希釈し、石灰石のベットを通して中和廃棄することもできる。したがって本活性炭吸着法を排ガス脱硫に適用する場合、立地条件により制限を受けることが少ないという利点がある。

3.3 活性炭吸着法の特長

本法は希薄 SO_2 を含む大容量燃焼排ガスからの脱硫を対象とした排ガス脱硫法で、かずかずの特長を有しているが、そのうちおもなものを列挙すると次のとおりである。

- (1) 高い脱硫率が得られる。
- (2) 脱着再生が簡単である。

SO_2 を吸着した活性炭は少ない水量で簡単に脱着でき、 H_2SO_4 の形で脱着するため活性炭の化学消費はない。

- (3) 排ガス温度は 100°C 以上になる。

排ガス温度が低いと煙突からの拡散性が悪くなるが、本法は水

洗い脱着、乾燥を行なうにもかかわらず、吸着熱、反応熱などにより排ガス温度は 100°C 以上を保持するので、煙突の拡散性をそこなわない。

- (4) 活性炭乾燥はボイラ排ガスで十分である。

水洗い後のぬれた活性炭の乾燥はボイラ排ガスの一部の顕熱で十分であり、ミストは吸着部で完全に除去される。

- (5) 立地条件に支配されない。

副生物は希硫酸であるが、硫酸、硫酸安、石膏などとして回収することもできる。またこれは石灰石で中和廃棄することもできる。

- (6) 安全である。

本法に使用される活性炭は乾留、高温水蒸気処理されたもので着火点は 400°C 以上であり、水洗いにより脱着を行なうため燃焼による危険性はない。また新しい活性炭に付着する少量の微粉は操業当初に水洗い操作によって装置外に流出することができ、炭じんによる爆発の危険もない。

- (7) ボイラ構造を変える必要がない。

ボイラ排ガスの場合には空気予熱器を出た排ガスをそのまま処理できるので、ボイラ構造を変える必要がない。

4. 6,000 Nm³/h テストプラント

4.1 テストプラントの概要

6,000 Nm³/h テストプラント (2,000 kW 相当) は通産省工業技術

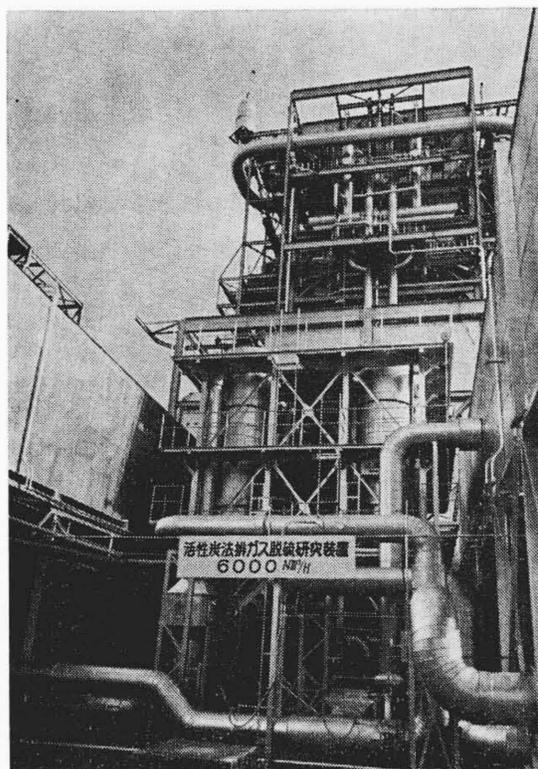


図3 6,000 Nm³/h テストプラント

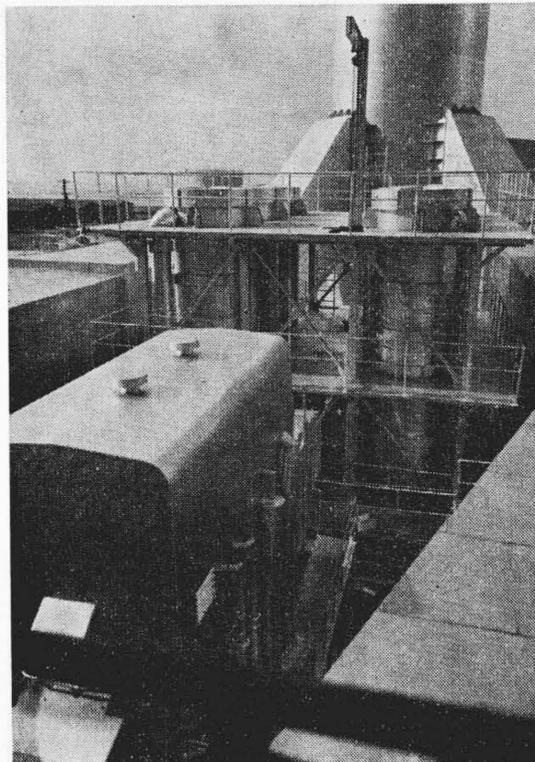


図4 6,000 Nm³/h テストプラント

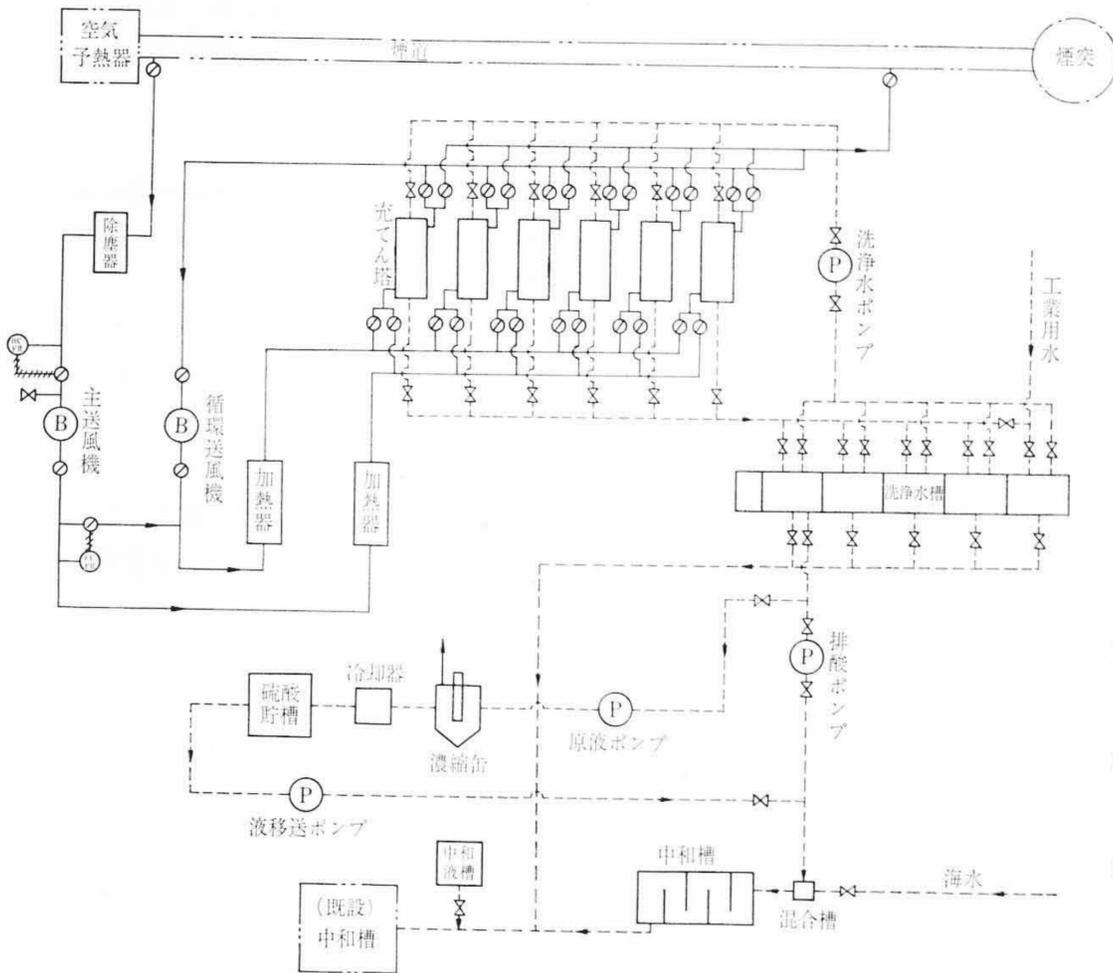


図5 6,000 Nm³/h テストプラントフローシート

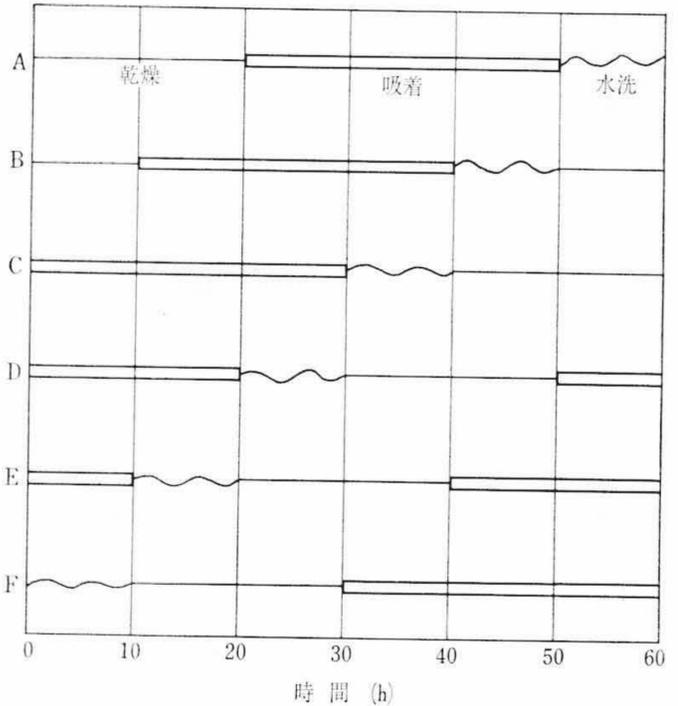


図6 活性炭充てん塔使用法の説明図

院の大形プロジェクト研究開発計画の委託研究の第一段階として、東京電力五井火力発電所2号機(265 MW)の煙道わきに42年1月末に設置された。試験用ガスは2号ボイラの空気予熱器出口煙道から脱硫テストプラントに導かれ、処理後のガスを再びボイラ煙道に戻すようになっている。

テストプラントは次のような機器から構成されている。

- (1) 除じん器
- (2) 活性炭充てん塔
- (3) 主送風機
- (4) 循環送風機
- (5) 洗浄水ポンプ
- (6) 洗浄水槽
- (7) 中和槽
- (8) 硫酸濃縮装置(昭和42年度設置)

本テストプラントは、42年2月運転開始以来本年7月末まで約2,300時間運転され、各種試験が行なわれた。テストプラントは引き続いて本年10月まで運転し、プロセスに関する性能確認およびスケールアップに必要な諸資料を得ることになっており、おもな検討項目としては次のようなものがあげられる。

- (1) ガス配分、温度、量、水分などと脱硫率との関連性
- (2) 長時間の使用による活性炭の吸着能力および機械的強度の変化確認
- (3) 処理ガス量と脱硫装置の最適容量
- (4) ボイラとの組合せによる安全かつ安定な運転方法
- (5) 硫酸濃縮方法および品質
- (6) 装置構造材料の腐食および耐久性
- (7) 経済性の検討

図5に6,000 Nm³/h テストプラントのフローシートを示す。試験用ボイラ排ガスは除じん器にてすすおよび粉じんを除去されたのち、主送風機により吸引加圧され、乾燥ラインおよび吸着ラインにそれぞれ3,000 Nm³/h ずつはいる。

吸着、乾燥両ラインの加熱器は、テストプラントが小形であるた

表1 基準サイクル運転条件

項 目	試 験 条 件
全 処 理 ガ ス 量	6,000 Nm ³ /h
乾 燥 ガ ス 量	3,000 Nm ³ /h
乾 燥 ガ ス 温 度	130 °C
吸 着 ガ ス 温 度	100 °C
1 サ イ ク ル	60 h
乾 燥	20 h
吸 着	30 h
水 洗	10 h

めの熱損失補償と活性炭充てん塔入ガス温度を任意に選定、調節するため実験上設置されたものである。

活性炭充てん塔は6塔あり、常時吸着3塔、乾燥2塔、水洗い脱着1塔として使用される。乾燥、吸着、水洗い脱着各工程の切替は充てん塔出入口に設置された切替ダンパによって行なわれる。図6は活性炭充てん塔の使用法を示したものである。切替時間を10時間とすれば、1塔の充てん塔は、乾燥工程20時間後吸着工程に切り換わる。その後吸着工程30時間を経たのち水洗い脱着工程に切り換わり、水洗い脱着工程10時間後再び乾燥工程にはいる。したがって乾燥、吸着、水洗い脱着の1サイクルは60時間である。1サイクル60時間の運転は本テストプラントの基準サイクル運転であり、表1は基準サイクル運転の条件を示している。

4.2 試験結果の概要

図7は基準サイクル運転時の活性炭充てん塔1塔の排ガス温度とSO₂吸着の時間的变化を示したものである。

乾燥工程においては、ガス温度は乾燥が完了するまで飽和温度を長時間持続し、乾燥終了とともにすみやかに入ガス温度以上に上昇する。一方SO₂の除去率は一次的に減少するが、その後回復し、時間の経過とともに減少する経過をたどる。

吸着工程のガス温度は乾燥出口ガス温度および乾燥工程で加熱された活性炭によって塔切替ごとに周期的に変化するが、吸着出口ガス温度は100°C以上を保持している。一方SO₂除去率は吸着工程では時間の経過とともに減少する。

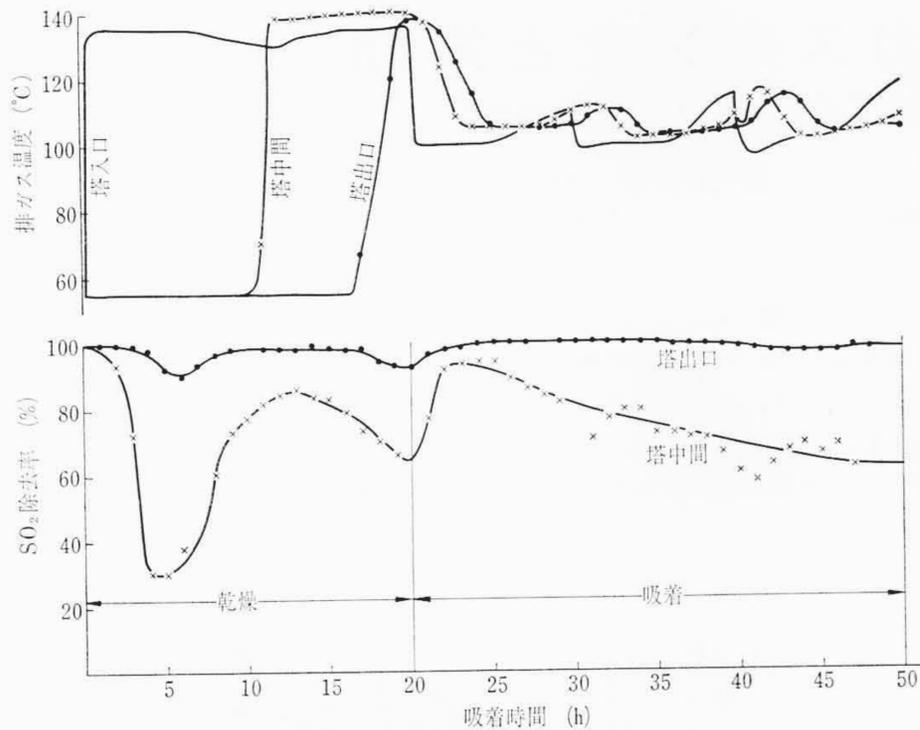


図7 基準サイクル試験結果の一例 (その1)

テストプラントは6塔の活性炭充てん塔から構成されており、プラントとして見た場合には上記1塔の変化を6塔まとめたものとなる。図8はテストプラントの脱硫率と排ガス温度を示したものである。乾燥部および吸着部の脱硫率は時間的に変動するが、平均するとほぼ90%であり、これらを総合した脱硫装置の総合脱硫率は90%以上になっている。一方排ガス温度は平均すると100℃以上である。

活性炭を水洗いすると、活性炭に水分が含まれ乾燥することによって排ガスの水分量は増加するが、この量は全排ガス量の2%アップにとどまる。

活性炭の吸着性能劣化は本プロセスの経済性に大きく影響するため、本テストプラントでもこの確認を行なうことになっている。図9は各サイクル運転の合間に、130℃のボイラ排ガスを長時間連続的に通気した単塔試験結果である。1,400~2,100時間の運転すなわちサイクル数で20~30サイクルではSO₂除去率の変化が認められず、したがってこの程度の運転時間ならば活性炭の性能劣化はほとんどないと思われる。今後さらに長時間の試験によって活性炭の寿命を確認する必要がある。

本プラントの通風損失は大部分が活性炭充てん塔の抵抗によるもので、計画値600 mmAqに対し多少上まわった。その後、高性能活性炭の使用により、現在400~500 mmAqが得られている。通風損失は通風機の所要動力に直接影響するので、活性炭の性能劣化なども考慮しつつ極力これを減少するため研究を進めている。

脱着水は約20%濃度の希硫酸が連続的に得られ、これを約65%の薄硫酸に濃縮し回収する研究を現在本テストプラントによって行なっている。

5. 結 言

ボイラ排ガス脱硫を対象とした活性炭吸着法のプロセスおよび大

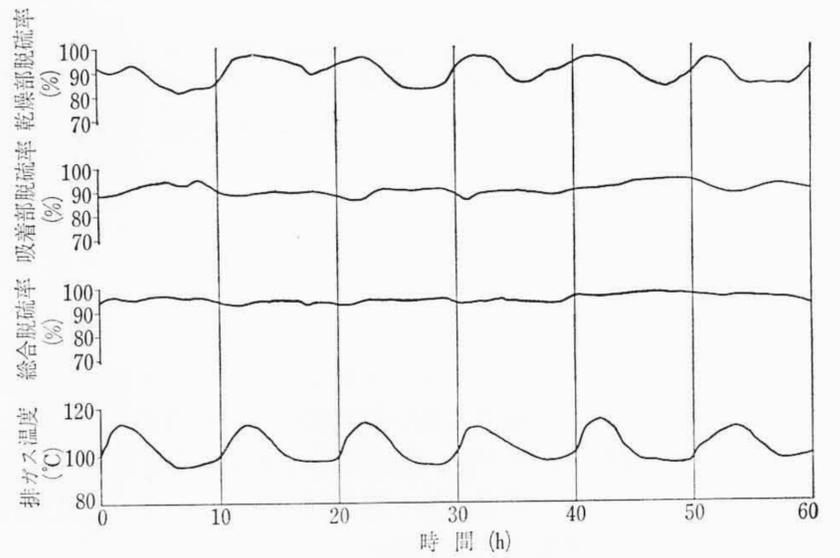


図8 基準サイクル試験結果の一例 (その2)

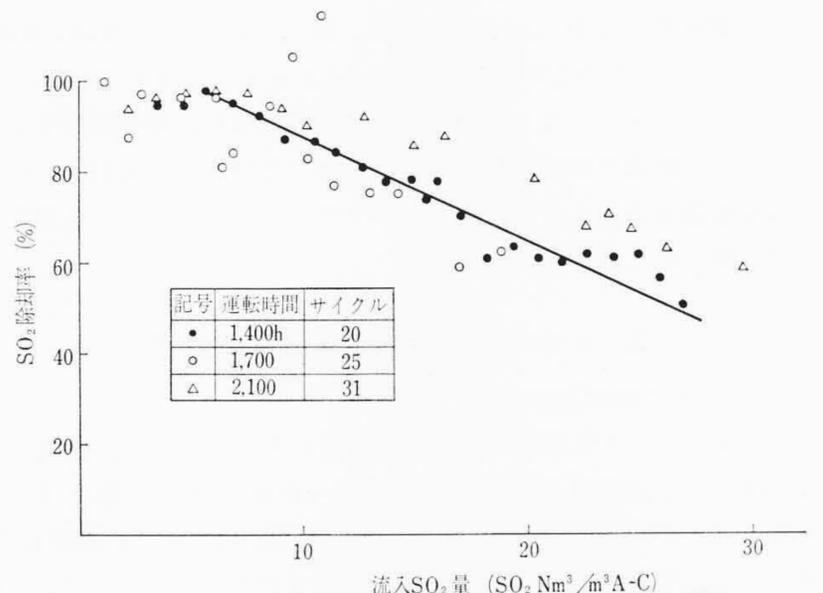


図9 活性炭吸着性能の比較

形プロジェクトの第1段階としての6,000 Nm³/h テストプラントの試験結果の概要について紹介した。6,000 Nm³/h テストプラントは順調に運転され、各種試験により本活性炭吸着法の実用性が確認されているが、本法を実用化するにはさらにスケールアップして大形化に伴う構造およびボイラとの組合せ運転について検討する必要がある。工業技術院では大形プロジェクトの第2段階としてこれらを加味した大形パイロットプラントによる開発研究を計画している。

本活性炭吸着法は排ガス脱硫に対し、有力な方法であり、われわれは通産省工業技術院のご指導により大形プロジェクト研究計画を強力に推進し、1日も早く本法が実用化され公害対策の一助となるよう努力を払っている。

参 考 文 献

- (1) F. Johsmich: BWK, 14 (1962)
- (2) 工業技術, Vol. 7, No. 7 (1966)
- (3) 火力発電, Vol. 18, No. 4 (1967)