

AQCS (Air Quality Control System) による石炭火力発電所 排ガス中の有害微量成分及び煤塵の高度除去

Highly-Efficient Removal of Toxic Trace Elements and Particulate Matter in Flue Gas
Emitted from Coal-fired Power Plants by AQCS (Air Quality Control System)



吉川 博文*¹
Hiroyuki Kikkawa

下平 和佳子*²
Wakako Shimohira

長安 立人*³
Tatsuto Nagayasu

清澤 正志*⁴
Masashi Kiyosawa

永井 良憲*⁵
Yoshinori Nagai

香川 晴治*⁶
Seiji Kagawa

三菱日立パワーシステムズ(株)(MHPS)では長年にわたり、火力発電所排ガス中の窒素酸化物、硫黄酸化物等を除去する技術を国内外に提供してきたが、近年はそれら技術の高度化に加え、有害微量成分を除去する AQCS 技術の開発を精力的に行っている。本技術は、高機能な脱硝触媒、熱交換器、乾式電気集塵機、湿式脱硫装置を総合的に効率よく運用するものである。これまでに、呉工場(安芸津地区)の 1.5MW パイロット設備(燃焼・排煙処理一貫研究設備)、米国の 5MW パイロット(Crist 発電所)及び米国の 720MW 実機(Miller 発電所)において実際の石炭焚き排ガスで実証試験を行い、有害微量成分(主に水銀、セレン)、煤塵並びに紫煙・酸性雨の原因となる SO_3 の高度除去を確認した。

1. はじめに

世界的に火力発電所の排ガス規制の強化が進んでおり、特に米国の MATS (Mercury and Air Toxics Standards) による水銀規制は、石炭火力発電所の新設が不可能に近いほど厳しい。また、各国で煤塵 (PM: Particulate Matter) 規制も強化されつつあり、これらを排ガス中から高度に除去できる技術への要求が高まっている。

図1にMHPSのAQCSによる排ガス中水銀除去のコンセプトフローを示す。石炭中の水銀 (Hg) は、高温のボイラ火炉から主に還元状態の金属水銀蒸気として排出されるが、排ガスの冷却に従って排ガス中の塩素 (Cl) 等と結合して酸化水銀となることで煤塵への吸着、湿式脱硫装置の液相への溶解が起こり、排ガス中から除去される。

当プロセスの主要技術は、①水銀酸化性能が高くかつ SO_2 から SO_3 への転換率が低いという、相反する機能を両立させて開発した脱硝触媒 (TRAC®: Triple Action Catalyst)、②乾式電気集塵機 (EP: Electrostatic Precipitator) の前段にノンリーク型・フィンチューブ式のガスクーラを設置して排ガス温度を $90^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 程度にまで下げ、ガス状の酸化水銀及び SO_3 の灰粒子への吸着を促進し、乾式電気集塵機での除去率を向上させる高性能煤塵除去システム、③脱硫装置での酸化負荷 (酸化用空気流量) を酸化還元電位 (ORP: Oxidation-Reduction Potential) が所定範囲内となるよう制御することにより水銀の再飛散を抑制、の3点である。②の高性能煤塵除去システムにおいては、集塵機で除去しきれなかった酸化水銀も、湿式脱硫装置の吸収液に溶解して効率よく除去される。また、水銀以外にセレンなどの高揮発性の微量成分も高度に除去することが可能となる。③の ORP 制御は脱硫吸収液の酸化状態を制御することから、マンガン酸化による

*1 三菱日立パワーシステムズ(株)環境プラント総括部環境開発部 部長 工博

*2 三菱日立パワーシステムズ(株)環境プラント総括部環境開発部

*3 三菱日立パワーシステムズ(株)環境プラント総括部脱硫技術部 部長 技術士(機械部門)米国 Professional Engineer

*4 三菱日立パワーシステムズ(株)環境プラント総括部脱硝技術部 部長

*5 三菱日立パワーシステムズ(株)環境プラント総括部 主管技師

*6 三菱重工(株)技術統括本部総合研究所 主席プロジェクト総括 技術士(化学部門)

スケール発生の抑制や、セレンの過酸化の抑制による排水中のセレン処理にも有効である。これらの技術に加え、石炭中の Cl 含有量が少なく従来型脱硝触媒の水銀酸化活性が低い場合に、触媒上流で脱硝用の還元剤であるアンモニア (NH₃) の代わりに塩化アンモニウム (NH₄Cl) を吹込むことにより、脱硝性能はそのままに、水銀酸化率を向上させることが可能である。

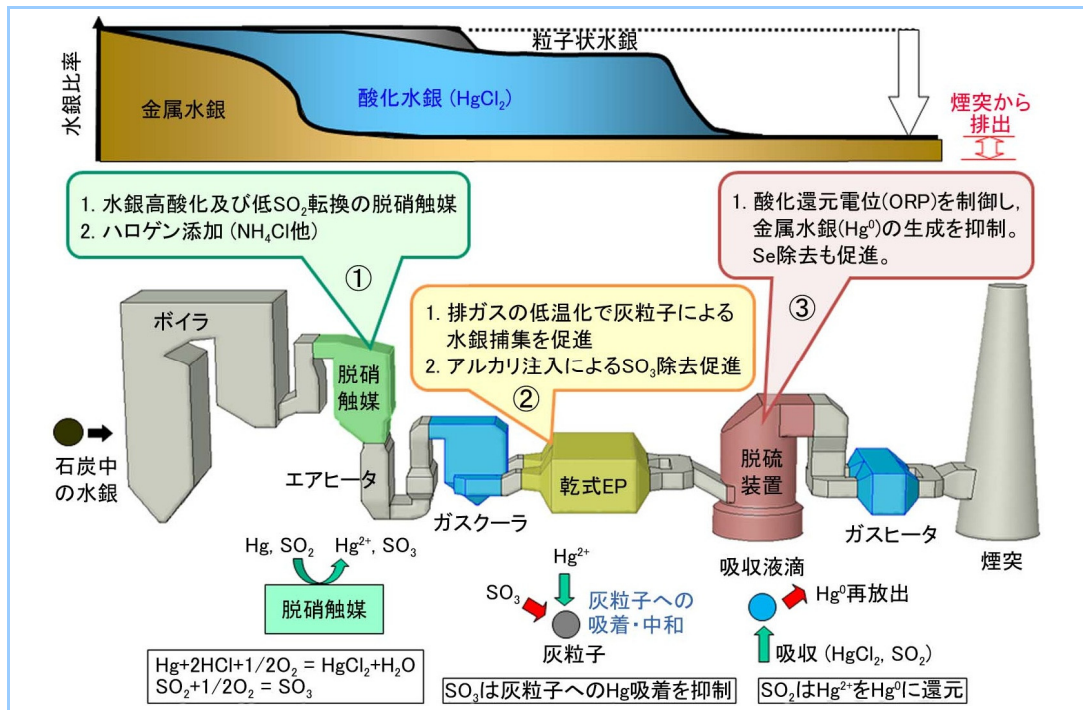


図1 排ガス中の水銀の挙動とMHPSのAQCSコンセプトフロー

2. AQCS 開発の経緯

MHPSでは表1に示すように、1998年から石炭火力発電所からの排ガスに含まれる水銀等の微量有害物質の挙動評価、除去技術の実用化に向けた各種研究開発を行ってきた。呉工場(安芸津地区)の1.5MWパイロット設備(燃焼・排煙処理一貫研究設備)は、実際の石炭火力発電所と同様に、火炉から煙突までの一連のシステムを備えており、その運用面での自由度を活かして多岐にわたる試験を継続的に行っている⁽¹⁾。また、米国のお客様のご協力も得て、2007年と2009年に5MWパイロット設備、2011年には720MW実機において、要素技術及びトータルシステムの実証試験を行い、その効果と実用性を明らかにした⁽²⁾。

表1 MHPSにおけるAQCS実証試験の概要

1.5MW 自社パイロット試験 1998年～	5MW 米国パイロット試験 2007年, 2009年	720MW 米国実機試験 2011年
 呉工場(安芸津地区) 燃焼・排煙処理一貫研究設備 - 水銀挙動の詳細評価 - TRAC® - ガスクーラー 低低温 EP - 湿式脱硫の総合運用による、煤塵、水銀、SO₃の低減効果検証 - 各種添加剤の評価 - セレン挙動の評価	 Crist Unit 5, MRC (Mercury Research Center) - 湿式脱硫における ORP 制御による水銀再飛散防止の実証 - 脱硝触媒上流への HCl, NH₄Cl 吹込みによる水銀酸化・除去性能向上の実証	 Miller Unit 1 (Southern Company Service) - NH₄Cl 吹込みシステムの実証 - トータルシステム(触媒～脱硫)による脱硝、水銀除去性能

1990年代終盤より、自社及びお客様の各種規模の設備にて、石炭燃焼排ガス中の水銀を中心とした有害成分の高度処理技術の試験研究を継続している。

3. 自社パイロット設備による AQCS 開発

3.1 設備の概要

図2に、1.5MW パイロット設備の外観を、図3にシステムフローを示す。実際の石炭火力発電所と同様、低 NO_x バーナを備えた火炉、熱交換器、脱硝触媒、ガスクーラ、ガスヒータ、乾式 EP (バイパスによりバグフィルタも使用可能)、湿式脱硫装置を一通り装備しており、各設備の運転条件を自在に変化できることから多様な試験が可能である。また、装置全体系統において性能評価に重要なポイントでは排ガス、灰(煤塵)、脱硫液等がサンプリングできるようになっており、詳細な検討が可能である。本設備では主に、排ガス中の水銀、煤塵、SO₃ 等の有害物質の挙動評価及び高水銀酸化触媒とガスクーラ・低低温 EP を用いた高度除去技術の開発試験を行った。



図2 1.5MW 自社パイロット設備の外観

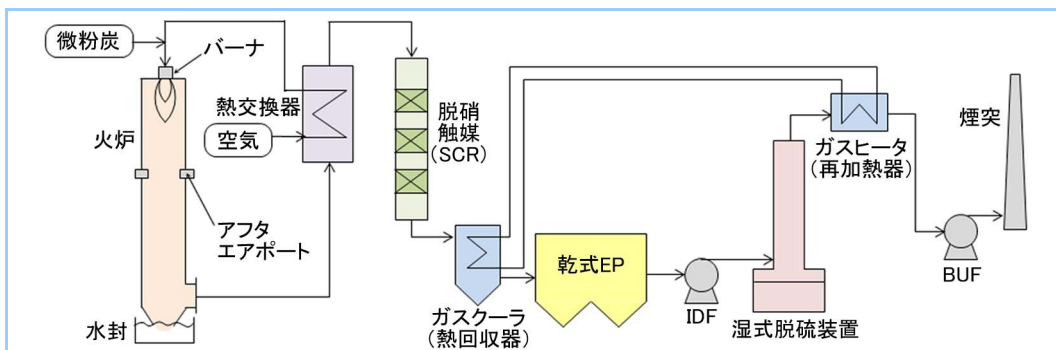


図3 1.5MW 自社パイロット設備のフロー

自社設備は実機同様、火炉から煙突まで一通りの装置を備えている。

3.2 試験結果

(1) 水銀除去

近年、脱硝触媒によって金属水銀の酸化が促進されることは一般に認知されるようになったが、MHPS では早期からこの点に着目し、世界に先駆けて高水銀酸化触媒の開発を始めた。図4に示すように、従来技術では触媒の水銀酸化率が高くなると、同時に SO₂ から SO₃ への転換率も高くなるという問題があったが、反応機構に基づく触媒組成、製法の適正化により、SO₂ 転換活性と脱硝活性は従来触媒と同等で、水銀酸化活性のみを高めた TRAC®の開発に成功し(図5)、2008 年から市場投入している。

酸化水銀は吸着性、水溶性に富む。従来の低温 EP(運転温度 130~170℃)を用いた排ガス処理システムでは、酸化水銀の一部は灰に吸着して EP で除去され、残りの大部分は湿式脱硫装置において吸収液に溶解して除去される。これに対し、MHPS の AQCS では、触媒を出た排ガスの温度をガスクーラによって 100℃以下に下げて低低温(低温 EP の温度を更に下げるこ

と)とし EP に導入することにより、酸化水銀の灰への吸着を促進し、EP における水銀除去率を大幅に向上させた。さらに、EP を通過した少量の酸化水銀は湿式脱硫装置において効率よく吸収除去されるために、水銀再放出による除去率の低下が少ない。

図6に示すように、TRAC®による水銀酸化率の向上と、低低温の EP による酸化水銀除去率の向上の組合せにより、システム全体での排水銀量を約 1/4 に低減することを確認している。また、排ガス中のセレンについても、低低温の EP において凝縮が促進され、除去率が向上することを確認している。

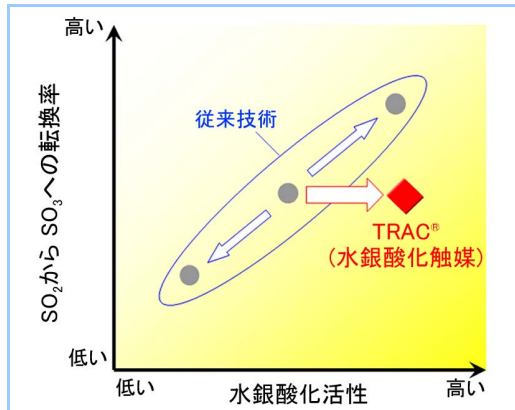


図4 TRAC®の概念

SO₂ の転換率を上げることなく水銀活性を上げるという TRAC® の概念を示す。

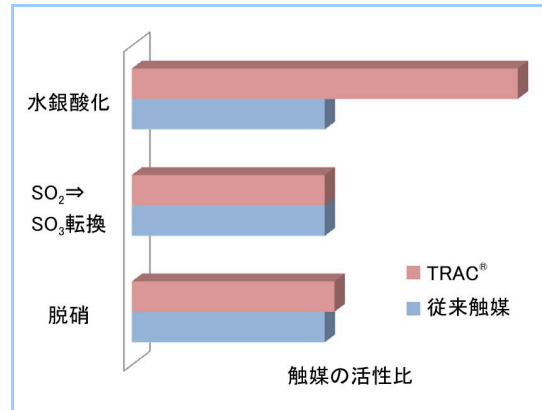


図5 TRAC®の特性

TRAC®と従来触媒の水銀酸化活性、SO₂ 転換活性、脱硝活性の比較を示す。

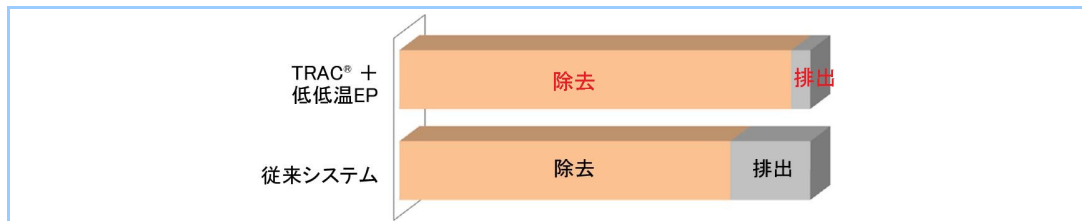


図6 トータルシステムによる水銀除去性能

TRAC®と低低温EPを組み合わせたトータルシステムにより、従来システムに比べて水銀排出量を低減できる。

(2) 煤塵除去

EP においては、一般に煤塵の電気抵抗が低いほど集塵率が向上するが、図7に示すように、従来の低温 EP の運転温度 140～170℃は石炭灰の電気抵抗が高い領域である。

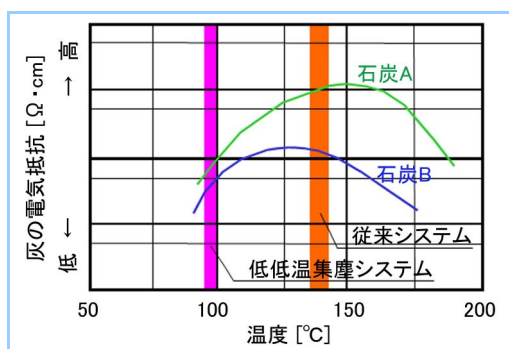


図7 排ガス温度と灰の電気抵抗の関係

石炭灰は排ガス温度によって電気抵抗が変化し、低低温 EP の温度域では従来システムよりも電気抵抗が下がることを示す。

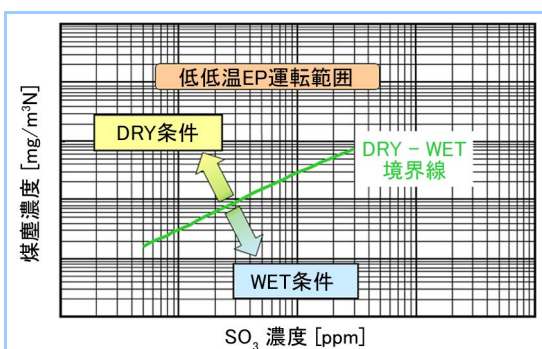


図8 低低温 EP 運転範囲のダスト/SO₃ 条件

低低温 EP の運転範囲は通常、煤塵/SO₃ 比が DRY 条件となっている。

これに対し、100℃以下で運転する低低温 EP では灰の電気抵抗が下がるため、集塵効率が向上するとともに処理ガス温度の低下で EP 設備のコンパクト化が可能となる。EP の上流は煤塵濃度が高いが、図8に示すように SO₃ が灰に含まれるアルカリ分によって中和される DRY 条件であるため、腐食や閉塞は回避できる。煤塵に対して SO₃ が過剰となる WET 条件の場合

は、Ca 等のアルカリ剤を排ガス中に添加することにより対応可能である。なお、低低温 EP によって脱硫設備へ流入する煤塵量が減少することから、脱硫石膏の品質(純度)も向上する。

(3) SO₃ 除去

低低温 EP では、除塵性能と同時に SO₃ 除去性能が大幅に向上する。図9に、パイロット設備のガスクーラの構造を示す。実機同様のノンリーク型・フィンチューブ式であり、付着した灰はスートブロアで容易に除去可能である。図10に試験結果を示す。ボイラ排ガス中の SO₃ の酸露点は 170℃ 前後であることから、EP 温度 90℃ ではガス状 SO₃ の大部分が灰に凝縮して EP で除去され、排ガス中濃度が著しく低下する。また、TRAC® を使用すれば、SO₂ から SO₃ への転換率も低く抑えられることから、更なる SO₃ 低減が可能である。このように MHPS の開発した AQCS の適用により、高価で大型の湿式 EP を用いなくても、排ガス中 SO₃ を極限まで低下させることができる。

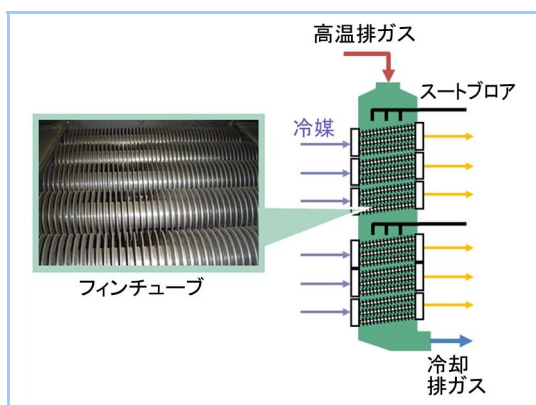


図9 ガスクーラの構造

ガスクーラは、内部に配列したフィンチューブに冷媒を通すことにより排ガスを冷却する。チューブに付着した灰はスートブロアで除去する。

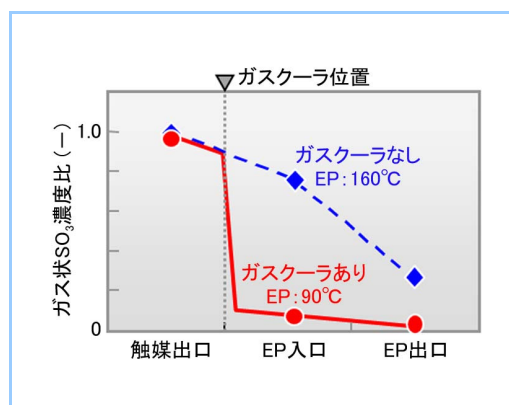


図10 ガスクーラによる排ガス温度低減の効果

EP 前段に設置したガスクーラで排ガス温度を 90℃ に冷却することにより、ガス状 SO₃ を灰に凝縮させ、排ガス中から効率よく除去する。

4. 米国5MW 実証試験における湿式脱硫からの水銀再飛散抑制 (ORP 制御)

上述のように、水銀酸化率を向上させ、EP における水銀除去率を向上させても、残存した酸化水銀が湿式脱硫装置に流入して吸収液中に大量に蓄積すると、その一部が還元されて金属水銀となり湿式脱硫装置から再飛散(排出)される場合がある。再飛散した水銀はそのまま煙突から排出されるため、湿式脱硫装置における再飛散の抑制は重要な課題であった。これに対し、MHPS では脱硫装置での酸化負荷(酸化用空気流量)を ORP が一定範囲になるよう制御することにより、再飛散抑制が可能であることを米国5MW パイロット試験で実証した。

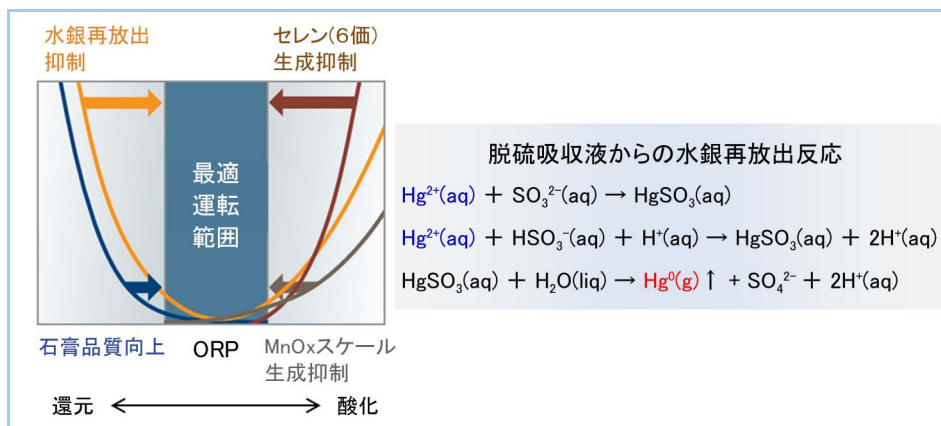


図11 ORP 制御の概念

脱硫吸収液の ORP を最適運転範囲に制御することにより、水銀再放出の抑制、石膏品質の向上、セレンの過酸化の抑制、MnOx スケール生成の抑制が可能となる。

図 11 に示すように、ORP を最適運転範囲に制御すれば、石膏品質を向上させつつ、水銀の再飛散を抑制することができる。また、セレンの過酸化(4価→6価)も抑制されるため脱硫排水中のセレン処理にも有効であり、MnOx スケールの生成も抑制されるため脱硫装置の安定運転にも貢献できる。

5. 米国 720MW 実機における NH₄Cl 添加による水銀低減法の実証

石炭中の Cl が少なく従来型の脱硝触媒の水銀酸化活性が低い場合、触媒上流で Cl 化合物を供給することにより水銀酸化率を向上させることが可能である。MHPS では、図 12 に示すように、脱硝用の還元剤である NH₃ に代えて NH₄Cl 水溶液を煙道内に吹込んで蒸発させ、NH₃ と水銀酸化剤である HCl(塩化水素)を同時に供給する技術を開発した。

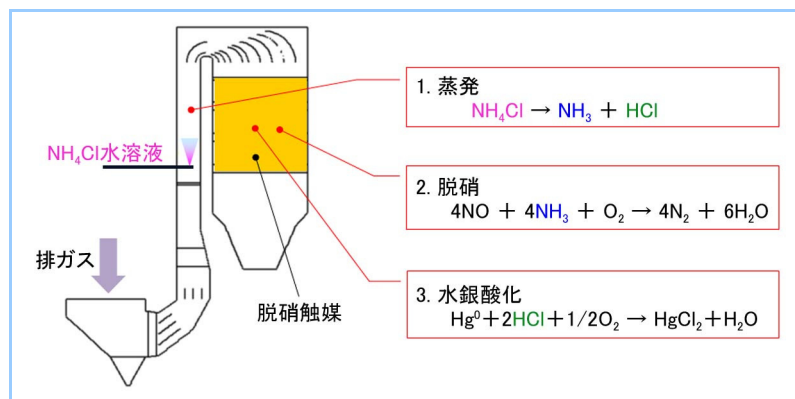


図 12 NH₄Cl 添加による脱硝と水銀酸化促進

NH₄Cl 水溶液を脱硝触媒上流で排ガス中に吹込んで蒸発させることにより、脱硝剤である NH₃(g)、水銀酸化剤である HCl(g)を同時に供給する。

本技術を用いて米国において、5MW パイロット実証試験を経て 720MW 実機による検証試験を行った。実機試験の概要を図 13 に示す。排ガス処理2系列であり一方では従来の NH₃ 吹込みを行い、もう一方では NH₄Cl 水溶液吹込みを実施した。試験結果を図 14 に示すが、NH₄Cl により、(a)NH₃ と同等の脱硝性能が得られ、(b)水銀の酸化率が向上し、EP や湿式脱硫装置のような後流機器で除去された結果として煙突からの排出量を大幅に低減することができた。NH₄Cl は固体での保管・輸送が可能のため、液体 NH₃ よりもハンドリングが容易である。また、他の水銀除去用添加剤(活性炭、臭素化合物等)に比べて環境への影響が小さいという利点もある。

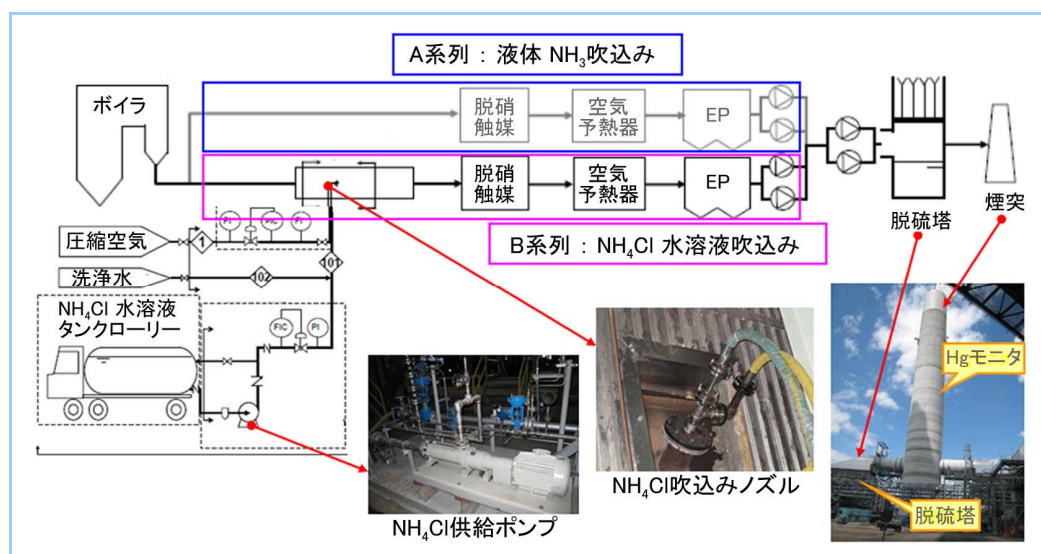


図 13 米国 720MW 実機検証試験の概要(煙突からの排ガス量 3400000m³N/h)

米国実機において、2系列の排ガス処理設備に各々液体 NH₃ と NH₄Cl 水溶液を吹込み、脱硝と水銀酸化の性能を比較する試験を実施した。

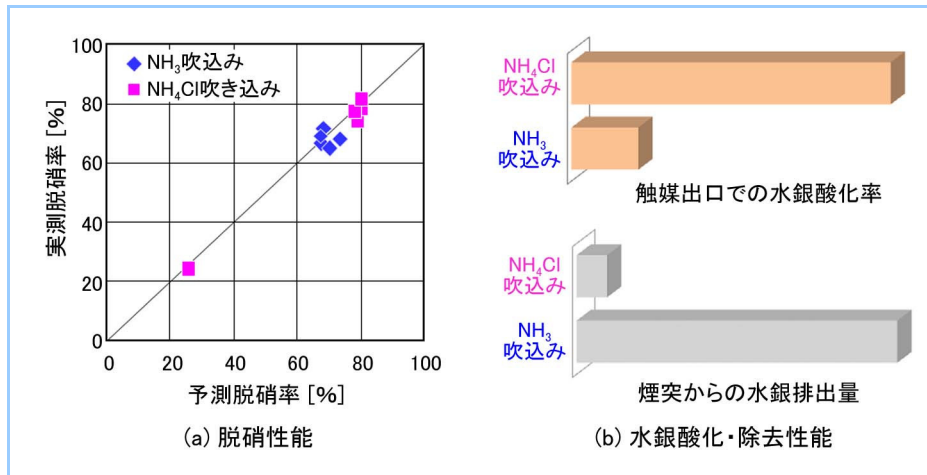


図 14 NH₄Cl 吹き込み試験の結果

- (a) NH₄Cl 水溶液吹き込みによる脱硝率は、従来の NH₃ 吹き込みと同等。
 (b) NH₄Cl 水溶液吹き込みにより、従来よりも水銀酸化率が向上し、水銀排出量が減少。

6. まとめ

各国とも石炭火力発電は重要な電力源の1つとして当面欠かせないことから、環境技術の重要性は高まっている。MHPS では、排ガス中の有害微量成分及び煤塵を高度に除去できる AQCS を基礎段階から開発し、パイロット試験及び実機試験においてその効果を実証した。自社の 1.5MW パイロット設備は、火炉から煙突まで一通りの排ガス処理装置を備えており、小回りの利く試験装置として多様な研究開発に活用可能である。今後は、排ガスだけでなく、固形排出物(回収煤塵、脱硫石膏)及び排水中の有害物質の低減技術、固定化技術等についても開発を行い、火力発電所全体での環境負荷の低減に貢献していく。

参考文献

- (1) Omine, N. et al., The Latest Control Technology of Trace Elements Using Heat Exchanger, The 16th Annual Energy, Utility & Environment Conference (EUEC 2013)
- (2) Okamoto, T. et al., Mercury Removal Technology Demonstration Results, Power-Gen Europe 2012