

第 6 章

6

微粉炭火力の環境性の向上



## 第6章 微粉炭火力の環境性の向上 目次

CS推進部 受託推進グループ 部長 牧野 尚夫  
横須賀研究所 エネルギー化学部 上席研究員 白井 裕三  
横須賀研究所 エネルギー化学部 主任研究員 野田 直希

6 - 1 研究の背景 .....	59
6 - 2 排煙処理システムの特徴 .....	60
6 - 3 低NO <sub>x</sub> 燃焼技術 .....	61
6 - 4 脱硝技術 .....	67
6 - 5 集じん技術 .....	69
6 - 6 脱硫技術 .....	71
6 - 7 今後の展開 .....	73
コラム1：排ガス中水銀の化学形態別連続分析手法 .....	74

---

牧野 尚夫（10ページに掲載）  
（6-1、6-3、6-5執筆）

白井 裕三（16ページに掲載）  
（6-2、6-4、6-6、6-7執筆）



野田 直希（1998年入所）  
入所以来、各種燃焼排ガスに含まれる水銀の分析手法の開発を実施してきました。現在は、石炭火力発電プラント内微量物質の挙動解明と排出抑制技術に関する研究を進めています。今後は、微量物質と窒素酸化物や硫黄酸化物等の環境汚染物質を同時に低減する燃焼技術や排煙処理技術に関する研究に力を入れて行きたいと思っています。  
（コラム1執筆）

## 6 - 1 研究の背景

環境保全に対する要求が次第に強まる中、微粉炭火力発電所においても、様々な環境対策技術の開発が進められてきた。特に我が国では、大気汚染による公害問題が注目された1960年代後半以降、急速に環境対策が進み、環境汚染質の大幅な排出抑制が図られている。

環境汚染質の内、大気汚染物質としては、粒子状物質(ばいじん)、硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)が、主な対象となってきた。

1963年に制定された「ばい煙排出規制に関する法律」、1968年の「大気汚染防止法」に基づき、まず、ばいじん対策に関しては、1966年に非常に高い集じん率を有する電気集じん機が導入されている。硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)対策に関しては、低硫黄燃料の使用、高煙突や集合煙突の採用により環境影響抑制が図られると共に、1973年には湿式の石灰・石膏法を用いた高性能な排煙脱硫装置が開発され、発電所への設置を開始した。また、1974年には一層の環境規制強化に向け、総量規制方式の導入が大気汚染防止法に盛り込まれている。

窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)については、1973年に排出規制が制定され、燃焼条件の調整によるNO<sub>x</sub>低減法、いわゆる低NO<sub>x</sub>燃焼法の改良、低NO<sub>x</sub>バーナの採用が進む一方、1977年には触媒を用いた選択式接触還元法による脱硝装置も導入が開始されている。

石炭は、石油、天然ガスに比べ、窒素分、硫黄分、灰分などの含有率が高いため、これらから生成されるNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、ばいじんの濃度が高くなり、その排出抑制技術が特に重要となっている。

図6-1-1には、微粉炭火力のフローを示すが、SO<sub>x</sub>については、湿式の排煙脱硫装置の利用により低減が図られ、ばいじんについては高性能電気集じん機の開発と、湿式排煙脱硫装置の除じん効果の併用により低減されており、現在では世界的に見ても最も低いレベルにまで排出濃度を抑制している。しかし、一層の環境性向上、低コスト化のために、脱硫技術、集じん技術のさらなる改善が鋭意進められている。

これに対してNO<sub>x</sub>の低減は、現状では触媒式の脱硝装置と低NO<sub>x</sub>燃焼技術(バーナおよび燃焼方式)の組み合わせで対処されている。脱硝装置については、既にほぼ確立した技術であり、低コスト化、触媒の長寿命化のためのさらなる改善が進められている程度である。一方、燃焼調整によりNO<sub>x</sub>生成量を抑制する低NO<sub>x</sub>燃焼技術は、大きな設備改造を伴わず、かつ所要コストも低くできるため、その一層の高性能化に向けた技術開発は、微粉炭火力技術の高度化の中でも最重要課題の一つであり、現在も精力的に研究開発が進められている。

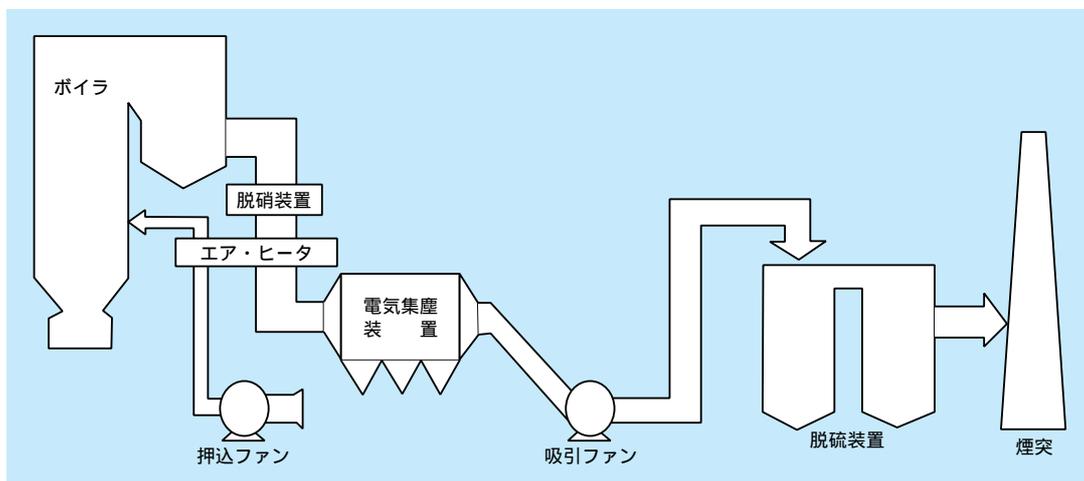


図6-1-1 微粉炭火力フロー概要

## 6 - 2 排煙処理システムの特徴

微粉炭火力の排煙処理装置は、ばいじんを除去する集じん装置、NO<sub>x</sub>を除去する脱硝装置、硫黄酸化物を除去する脱硫装置からなる。現在、脱硝装置として、アンモニア(NH<sub>3</sub>)を排ガスに吹き込み、触媒によりNH<sub>3</sub>とNO<sub>x</sub>を選択的に反応させ、水(H<sub>2</sub>O)と窒素(N<sub>2</sub>)に分解する選択還元法(SCR法:Selective Catalytic Reduction)が使われている。集じん装置としては、ばいじんを帯電させた電場内で分離・除去する電気集じん機が、脱硫装置としては、石灰と水のスラリーにSO<sub>x</sub>を反応させて除去する石灰石・石膏法が主に利用されている。これらの装置の最適操作温度に合わせ、排煙処理システムの構成は決められる。

基本的には、脱硝装置の温度が350℃であり、脱硫装置では、数十℃であるため、脱硝装置が前段に設置されるが、電気集じん機(ESP)には350℃で運転する高温形、150℃の低温形および90℃の低低温形があり、それぞれに対応した3種の排煙処理システムが、現在稼働している。

### 6-2-1 低温電気集じん機を用いたシステム

既に稼働している微粉炭火力発電所において最も多く用いられているシステムが図6-2-1の130/150℃で操作する低温電気集じん機(低温ESP)を用いたシステムである。

ボイラからの排ガスは300～400℃で脱硝装置に入り、NO<sub>x</sub>が除去された後、空気予熱器で燃焼用空気と熱交換され、130～150℃で低温電気集じん機に入り、ばいじんが取り除かれる。ばいじんが取り除かれた排ガスは、ガス-ガス熱交換器(GGH)において排煙処理後の排ガスと熱交換され、90℃程度まで冷却されて脱硫装置に入り、SO<sub>x</sub>が除去される。この排煙処理後の排ガスはGGHで90～100℃に加熱されて煙突から排出する。また、GGHを設けず、脱硫後のガスをアフターバーナで過熱する方式もある。

低低温電気集じん機が開発されるまでは、このシステムが主流となっていたが、集じん性能の高い低低温電気

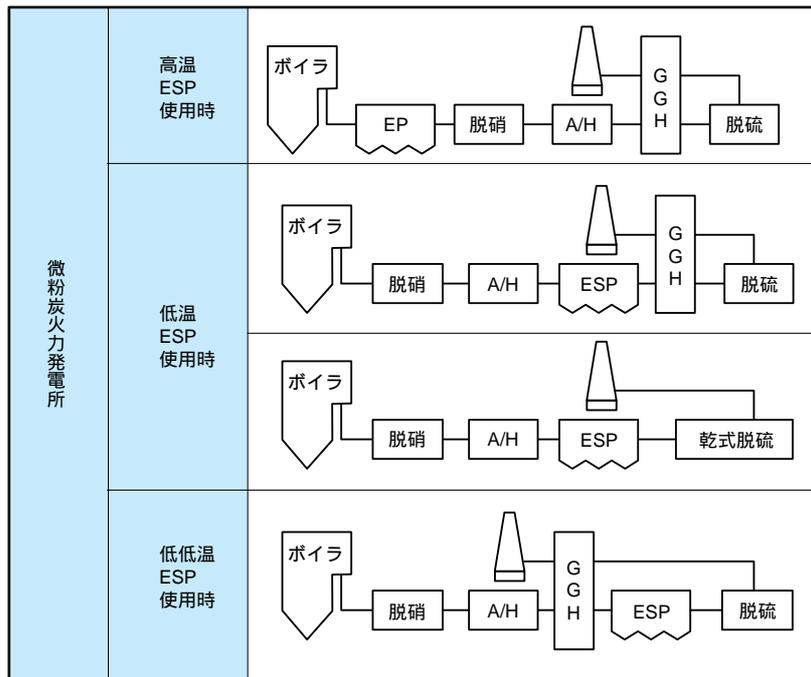


図6-2-1 微粉炭焼き火力の排煙処理システム

集じん機の開発後は、ほとんどが次に示すシステムを採用するようになっている。

### 6-2-2 低低温電気集じん機を用いたシステム

90 程度の低温で操作することにより、石炭灰の電気抵抗を下げ、集じん効率を向上させるものである。このシステムにおいては、低温電気集じん機を用いたシステムとGGHの設置位置が異なり、電気集じん装置の前に設置されている。脱硫・集じん後の排ガスは、集じん前の排ガスと熱交換されるため、ガスリークのないGGHが用いられている。また、脱硫装置の後流に湿式電気集じん装置を設置して、さらに集じん性能を向上さ

せたシステムもある。このシステムの、総合効率は、集じん効率99.9%以上、脱硝効率90%、脱硫効率97%と高効率なものとなっている。

### 6-2-3 高温電気集じん機を用いたシステム

石炭灰の電気抵抗は、高温においても低下する。この特性を利用したものが高温電気集じん機であり、脱硝装置の前に設置され、350 程度の高温でばいじんを除去する。ばいじん除去後のガスは、脱硝後、GGHで熱交換され、脱硫される。この高温電気集じん機は、排ガス容積が大きくなるため、装置も大きくなる問題があり、近年では建設がなされていない。

## 6 - 3 低 NO<sub>x</sub> 燃烧技術

### 6-3-1 既存の低 NO<sub>x</sub> 燃烧技術

燃料の燃焼により発生するNO<sub>x</sub>は、燃料中の窒素分の酸化によるFuel NO<sub>x</sub>と空気中の窒素の酸化によるThermal NO<sub>x</sub>とに分類される。Thermal NO<sub>x</sub>は高温下で生成し、石炭ではNO<sub>x</sub>発生量の20%程度がThermal NO<sub>x</sub>であると言われている。

従来の低NO<sub>x</sub>燃焼の考えは、酸化雰囲気抑制し、初期から可能な限りNO<sub>x</sub>が生成し難い条件に調節しようというもので、初期生成NO<sub>x</sub>を抑える低NO<sub>x</sub>バーナ、酸化雰囲気を弱めてNO<sub>x</sub>の生成を抑制する低空気比燃焼法や二段燃焼法、さらに火炎温度を下げてNO<sub>x</sub>の生成を抑制する排ガス再循環法などが低NO<sub>x</sub>燃焼法の中心であった。

#### 初期生成NO<sub>x</sub>の抑制

火炉で生成するNO<sub>x</sub>を低減するため、初期生成NO<sub>x</sub>を抑制する方法が従来型の低NO<sub>x</sub>バーナである。この方法の一例として、図6-3-1にSGR(Separate Gas Recirculation)バーナの構造を示す。このバーナは、中央から微粉炭とその搬送用の一次空気、その上下段からSGRと呼ばれる燃焼排ガス再循環ガス、さらにその上

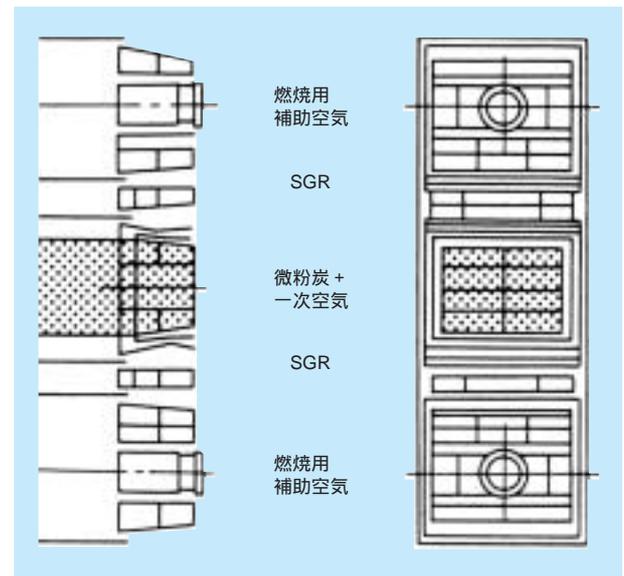


図6-3-1 微粉炭用バーナの構造例 (SGRバーナ)

下の段から燃焼用の補助空気を段階的に注入することで急激な酸化を抑制している、一次空気と補助空気の間燃焼排ガスを導入するSGRは、補助空気の早期混合を抑制し、NO<sub>x</sub>の生成が盛んな揮発分燃焼域の酸化雰囲気の抑制、温度の低下を図るなどの工夫のために用いられている。

### 空気比の低下

空気比を低下させる方法として、まず挙げられたのは供給空気量を低下する方法（低空気比燃焼）である。

本法は排ガス量も減少するため、排ガスによる熱損失を少なくでき、図6-3-2に示すように、空気比（過剰O<sub>2</sub>濃度）の低下とともにNO<sub>x</sub>濃度も確実に低下する。しかし、同図中に示されるように、NO<sub>x</sub>の低減に応じて灰中未燃分（U<sub>c</sub>：燃焼時に生成される石炭灰中に残存する可燃分の割合）やCOの発生量が増加する欠点を持ち、特に、COの増加傾向は空気比の低い条件で顕著になるため、空気比には低減できる限界が存在する。現在では、これらを考慮した限界の低空気比での運転が既の実施されている。

次に、全体の空気比は極端に下げずに、NO<sub>x</sub>の生成に影響が大きいバーナ回りの空気比のみを下げる方法として実施されている方法が二段燃焼法である。本方法は、バーナから供給する空気の一部を分割し、火炎の後流から注入する方法で、バーナ周りの空気比が低くなるためNO<sub>x</sub>の生成は抑制され、残った未燃分は後流から注入した空気により再燃焼させることで低減できる。二段燃焼法によるNO<sub>x</sub>低減効果は、図6-3-3に示される。二段燃焼率（R<sub>s</sub>）は、二段燃焼用空気量（A<sub>s</sub>）の全燃焼用空気量（A<sub>T</sub>）に対する割合であり、 $R_s = A_s / A_T$ で定義される。

いずれの石炭種、火炉においても二段燃焼率が増加するとともにNO<sub>x</sub>は低減されるが、NO<sub>x</sub>低減に応じて灰中未燃分が増加する傾向は避けられない。

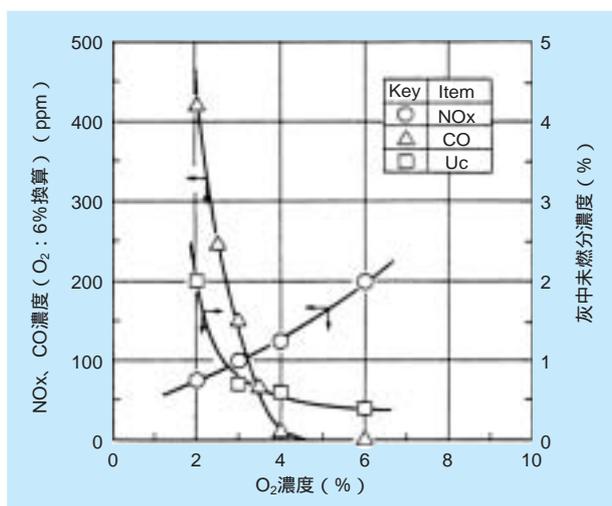


図6-3-2 O<sub>2</sub>濃度とNO<sub>x</sub>、CO、灰中未燃分濃度の関係

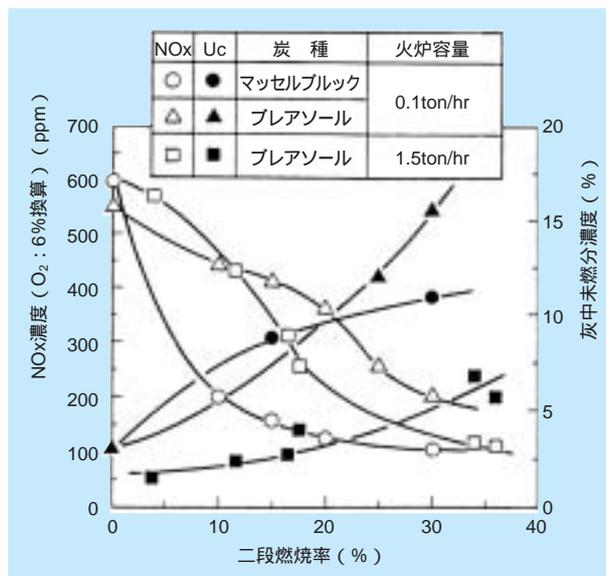


図6-3-3 二段燃焼率のNO<sub>x</sub>・灰中未燃分濃度への影響

### 燃焼温度の低下

燃焼温度を低下することにより、NO<sub>x</sub>の生成反応を抑制する方法であり、燃焼用空気に燃焼排ガスを混合する排ガス再循環法が最も良く用いられる。但し、本法はThermal NO<sub>x</sub>の抑制には有効であるが、若干の温度低下程度ではFuel NO<sub>x</sub>は低減しないため、Fuel NO<sub>x</sub>の多い微粉炭火力にはあまり効果が無いと考えられている。以上のように、NO<sub>x</sub>の生成を抑制することによる低NO<sub>x</sub>燃焼技術は、これまでに数多く検討・実施されてきたが、本法だけでは十分なNO<sub>x</sub>低減が図れず、また、NO<sub>x</sub>の低減に伴い灰中未燃分濃度が増加する傾向を示すため、最近では、Fuel NO<sub>x</sub>の多い微粉炭燃焼に特に適した方法として、一度発生したNO<sub>x</sub>の還元・分解を促進することにより低NO<sub>x</sub>化を図る燃焼法が検討され、主流になりつつある。

### 6-3-2 新しい低NO<sub>x</sub>燃焼技術の概要

新しい低NO<sub>x</sub>燃焼法としては、バーナ近傍で速やかなNO<sub>x</sub>還元炎が形成できる新型の低NO<sub>x</sub>バーナの開発と、火炉全体を利用したNO<sub>x</sub>還元炎の強化などが検討されている。

微粉炭燃焼に伴うNO<sub>x</sub>を灰中未燃分の増加を抑制しつつ低減するために当研究所が開発した超低NO<sub>x</sub>燃焼技術の概念を、従来技術と比較して図6-3-4に示す。本

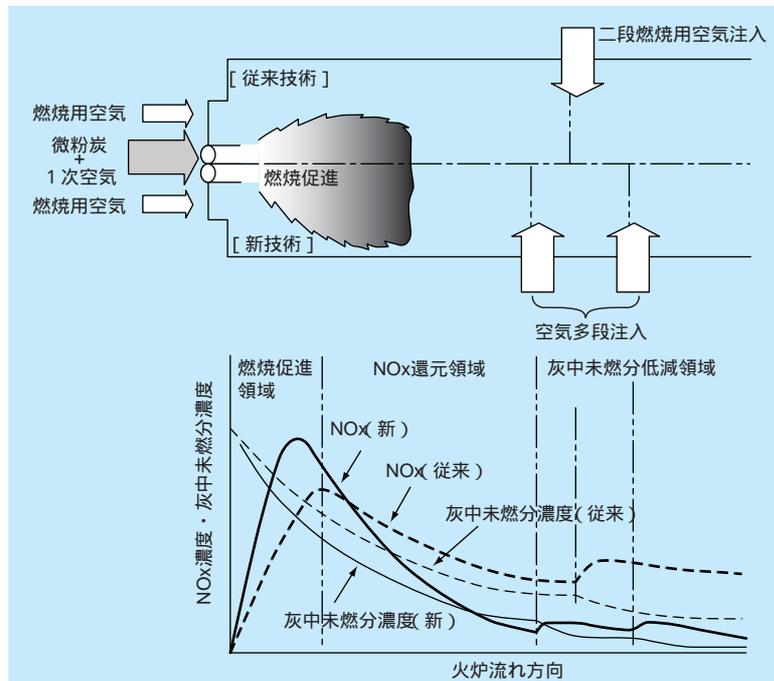


図6-3-4 超低NOx燃焼技術の概要

燃焼法においては、まずバーナ近傍の燃焼初期において低空気比の高温場を作り、石炭の熱分解を促進することで、窒素分の放出と残留する固体状の未燃炭素の低減を図る。燃焼初期に生成したNOxは、後流部に形成した還元雰囲気により分解・低減される。燃え残った未燃分は火炉の後流に二段燃焼用空気を注入することで再燃焼し低減する。この際、NOx濃度の大幅低減を図る上では、二段燃焼率を極端に増加させる必要があるが、二段燃焼用空気注入位置での再燃焼によるNOxの再発生量が増加するため、二段燃焼用空気を複数箇所から分割注入する空気多段注入法を採用し、激しい再燃焼が一度に起こらないようにすることで、効果的なNOxと灰中未燃分の低減が可能となる。

### 6-3-3 超低 NOx 燃焼技術の開発

#### 新型低 NOx バーナの開発

上述のような低 NOx 燃焼法に適したバーナの機能としては、バーナ近傍で従来以上に石炭の熱分解促進と速やかな酸素の消費が図れる高温反応場を形成でき、さらに高温反応場において、微粉炭粒子の滞留時間が十分確保できることが必要である。当研究所は、石川島播磨重工業(株) (以下 IHI) と共同で、図 6-3-5 に示すような再

循環流を利用して微粉炭の着火を促進し、そこに形成される高温反応場での微粉炭の滞留時間を長くできるバーナの開発に着手し、以下の手順で実用化を行った。

#### a) コールドフロー試験によるバーナ形状の検討

バーナ形状が再循環流形成に及ぼす影響を解明するため、まず非燃焼場で流れの特性を把握した。実際のバーナにおいて微粉炭が搬送される一次空気管に、トレーサガスとして NO を注入し、噴出後の NO の等濃度線の形状により示される二次・三次空気との混合状況から、バーナ噴出後の流れが再循環流を形成するように拡がるか、直進流として流れるかを把握した。バーナ噴出口の形状としては、一次・二次・三次空気管それぞれを、絞り形状、ストレート形状、広がり形状の 3 種類作成して評価した。

図 6-3-6 は、二次・三次空気の噴出口形状は同一で、一次空気の噴出口形状だけが異なる場合についての流れ場の様子を示している。一次空気管の形状が直管の場合には、トレーサが炉内に噴出した直後から半径方向に拡がる形状を示し、トレーサ濃度の低い空気がバーナの中心軸部に流入する再循環流が形成されていることがわかる。これに対し、一次空気管が絞り管の場合には、直進流が強くトレーサが流れ方向に伸びる傾向を示しており、一次空気管形状により大きくフローパターンが変化する

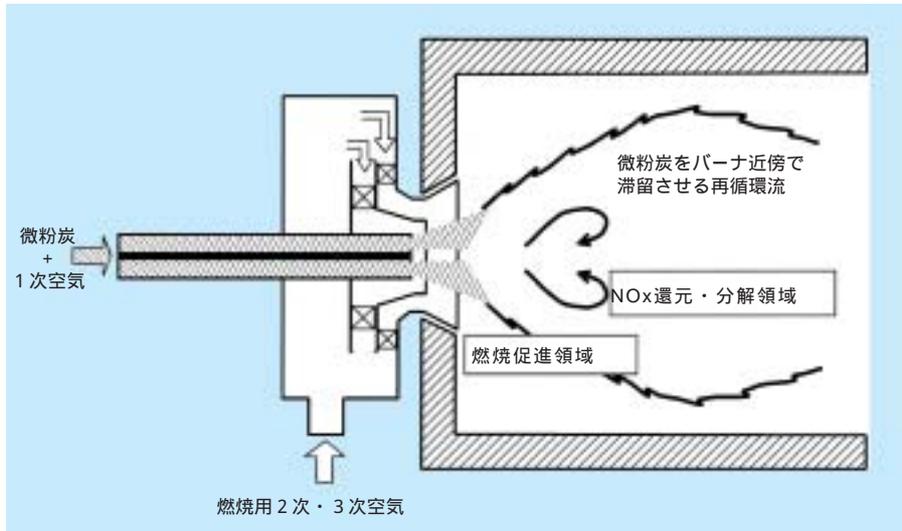


図6-3-5 微粉炭用超低NOx (CI-バーナ) の概念

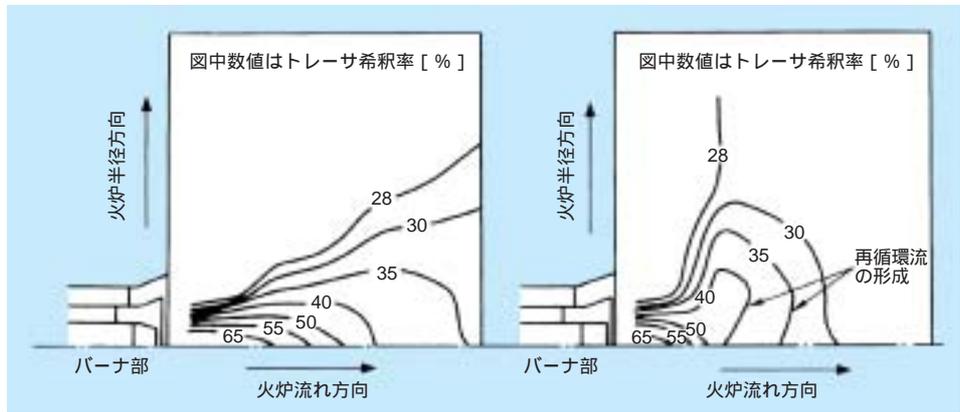


図6-3-6 バーナ噴出出口部形状が及ぼすバーナ付近の流れへの影響

ことが明らかになっている。これらの検討を基にして、再循環流を形成する広がり形状の火炎ができるのは、一次空気管が直管の場合に限られること、特に二次空気管が絞り形状で、かつ三次空気管が広がり形状の場合に最も良好な再循環流が形成されることを明らかにした。

**b) 燃焼試験によるバーナ操作条件の検討**

コールドフロー試験で最適と評価されたバーナの、燃焼場における性能把握は、石炭燃焼量 100kg/h の当研究所石炭燃焼試験炉を用いて行った。

図6-3-7は、燃焼試験に用いた4種類のバーナを示している。これらのうち、タイプAがコールドフロー試験で最適とされた形状のバーナであり、タイプBは共同研究を行ったIHIの既存低NOxバーナ(DFバーナ)の形状である。タイプCとDでは、一次空気管と三次空気管の噴出口形状が異なっているのみである。そこで、一次

空気管と三次空気管、各々の影響を個別に評価するため、タイプCとDの一次空気管を交換した2種のバーナについても特性を把握している。バーナから噴出される燃焼用空気流量、旋回条件のNOx・灰中未燃分排出特性に及ぼす影響を検討すると共に、4種のバーナの性能比較試験を行うことにより、実際の燃焼場でNOx低減に最も有効なバーナを選定した。

図6-3-8は、燃焼用空気の注入条件のうち二次空気分配率(二次空気量の、二次空気量と三次空気量の和に対する比率)のNOx濃度への影響を示したものである。タイプCからDのいずれのバーナにおいても20%程度の二次空気分配率でNOx濃度は極小値を持っている。この比率において、石炭搬送用の一次空気と、そのすぐ外周から注入される二次空気とを合わせたバーナ近傍の一次燃焼域の空気比は0.4程度となる。この空気比より

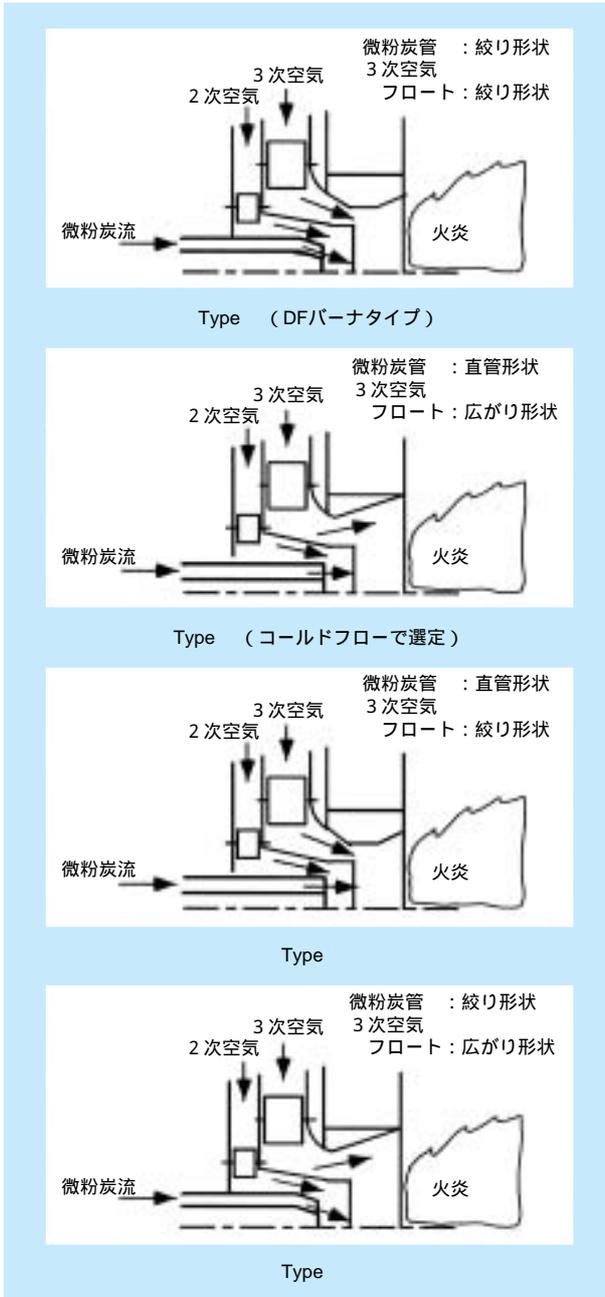


図6-3-7 バーナ形状

大きい条件では、NO<sub>x</sub>の還元が不十分となるためNO<sub>x</sub>濃度が高くなる。一方、この空気比より小さい場合は、一次燃焼域でのNO<sub>x</sub>生成量は少なくなるが、NH<sub>i</sub>やHCN等の他の窒素化合物の生成量が増加し、これらが外周から投入された三次空気あるいは二段燃焼用空気と反応して容易にNO<sub>x</sub>に転換するため、結果的にNO<sub>x</sub>濃度が増加することになると考えられている。図中の、二次空気分配率の高い条件でプロット点の無い領域では、火炎は吹き消えてしまう。タイプバーナは、最も幅広い条件で安定に火炎が存在でき、しかも、すべての実験

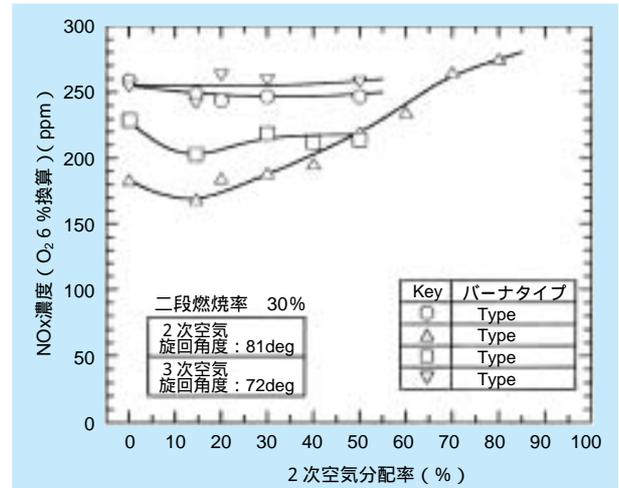


図6-3-8 2次空気分配率とNO<sub>x</sub>濃度

条件でNO<sub>x</sub>濃度が最も低くなっていることが分かる。タイプバーナのNO<sub>x</sub>濃度が、その次に低くなり、タイプバーナとタイプバーナは、あまり大きな差異はなかった。これより、三次空気管形状よりも、微粉炭を噴出させる一次空気管形状の方がNO<sub>x</sub>濃度に大きい影響を持つこともわかる。

これらの特性評価を、さらに一次・二次・三次空気の旋回角度を変化させた場合についても行い、実際の燃焼場においてもタイプバーナの形状が最適であることを明らかにすると共に、最適な空気注入条件（注入量、旋回角）も明確にした。これらの成果を受け、本タイプのバーナを新型低NO<sub>x</sub>バーナ（CI-バーナ：CRIEPI-IHI Advanced Low Pollution High Abilityバーナ）として採用することにした。

### c) CI-バーナのスケールアップ検討

前項に述べたように、まず石炭燃焼量100kg/hの単一バーナを用いて、速やかな石炭の熱分解と還元炎の形成が図れるCI-バーナを開発したが、実機においては、石炭燃焼量が数t/h以上の大容量バーナが複数本使用される。その際、バーナの再循環流も規模が大きくなり、火炎の相互干渉も生じるので、これらの影響を把握し、大容量バーナや複数バーナ使用時にも十分な低NO<sub>x</sub>効果が発揮できるようにする必要がある。当研究所では、CI-バーナの実機への適用性を明らかにするため、IHIの大型試験炉を用いて、中規模複数バーナ（石炭燃焼量375kg/h × 4本）、大容量単一バーナ（1.5t/h × 1本）にスケールアップした場合の燃焼特性を評価した。

CI-バーナの中規模複数化時のNOx濃度と灰中未燃分濃度の関係を、従来型の低NOxバーナの結果とともに図6-3-9に示す。従来型バーナ使用時に比べ、NOx・灰中未燃分濃度ともに大きく低減されることが明らかになった。特に、その効果はNOx濃度の低い条件ほど大きくなり、CI-バーナは、低NOx燃焼時ほど高い性能を持つことが明らかになった。また、大容量バーナ使用時においても、ほぼ同様の傾向が現れ、CI-バーナは、スケールアップした場合にも十分なNOx・灰中未燃分低減効果が得られることが明確になっている。

これらの結果を受け、本バーナは、1999年4月より出力149MW相当の自家発電ボイラに採用され、既にその高い性能が実証されている。

### 空気多段注入法の開発

#### a) 二段燃焼法の最適化

これまでに、低NOx燃焼法として良く利用されてきた二段燃焼法では、注入位置によってNOx低減効果が大きく異なる。図6-3-10は、当研究所の石炭燃焼試験炉における二段燃焼用空気注入位置とNOx濃度、灰中未燃分濃度の関係を示したものである。注入位置を後流にするほど還元雰囲気領域が広がるため、NOx濃度は低下し、特にバーナより2~3mの位置で急激に低下する傾向を示す。これに対して灰中未燃分は、注入位置が後流になるほど増加し、その傾向はバーナから3m以上離れた位置で強くなる。この位置はNOx濃度が急激に低下する注入位置に比べ若干後流である。これらよ

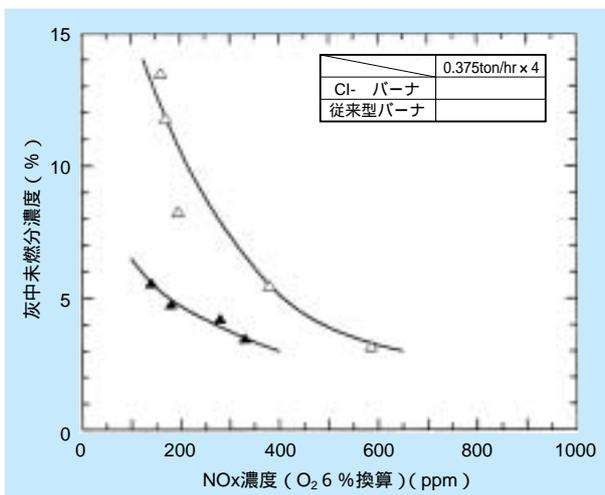


図6-3-9 CI-バーナと従来型バーナのNOx・灰中未燃分排出特性

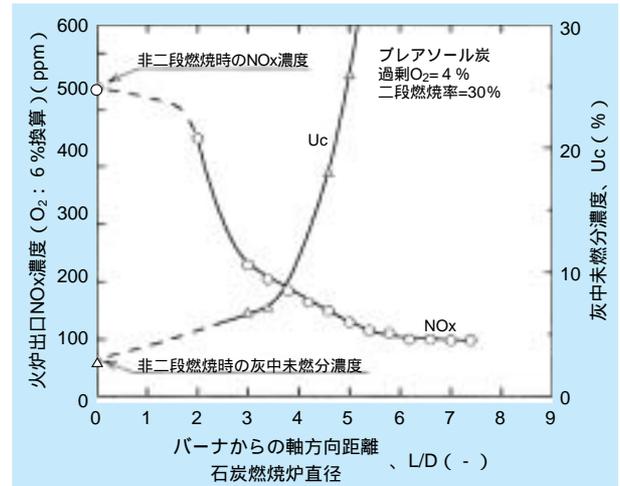


図6-3-10 二段燃焼用空気注入位置とNOx・灰中未燃分濃度の関係

り、NOxと灰中未燃分両方の効果的低減を考慮した場合、二段燃焼用空気の注入位置には最適位置が存在すると言え、それは石炭燃焼試験炉においては、バーナから約3m離れた位置になっている。

しかし、二段燃焼用空気注入位置を最適位置に設置したとしても、二段燃焼率を変化した場合においては、二段燃焼率の低い条件では、その増加とともにNOx濃度が低減する傾向を持つが、二段燃焼率30%付近で低減効果が弱まり、30%以上では逆にNOx濃度が上昇する特性を持った。二段燃焼率を極端に高めた場合は、二段燃焼用空気注入位置までにNOxの還元が十分に行われるが、未燃分も大量に残存するため、二段燃焼用空気注入位置での再燃焼が激しくなりNOxの再発生が生じ、火炉出口のNOx濃度は逆に上昇する傾向となっている。

#### b) 空気多段注入法による検討

二段燃焼用空気注入位置でのNOxの再発生を抑制するため、分割注入する空気多段注入法を考案した。二段燃焼率を40%とし、バーナから2.99mと4.99mの位置に分割注入した場合のバーナ中心軸上のNOx濃度分布は図6-3-11のようになる。バーナ近傍で生成されたNOxは二段燃焼用空気注入位置までに十分還元され、100ppm程度に減少する。しかし、第1段目の注入位置で全量の40%を注入した場合、再発生により250ppm程度まで上昇する。注入量の一部を2段目の注入位置に配分することによりNOxの再発生量は低減するが、極端に第1段目の二段燃焼用空気量を減少した場合は第2段目での空気注入量が増加し、そこでのNOxの再発生

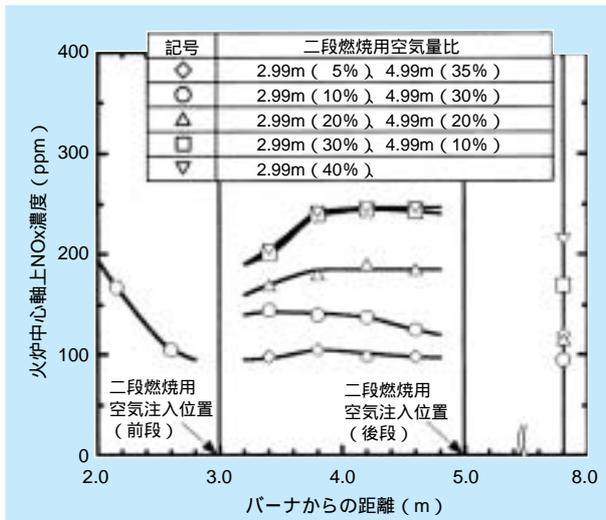


図6-3-11 多段燃焼用空気配分時の火炉中心軸上NOx濃度分布への影響

量が増加することになる。これより、二段燃焼用空気を多段に分割注入しNOxの再発生を抑制できる適性配分により、NOx濃度は効果的に低減できることが分かる。

図6-3-12には、灰中未燃分を3%にした場合のNOx

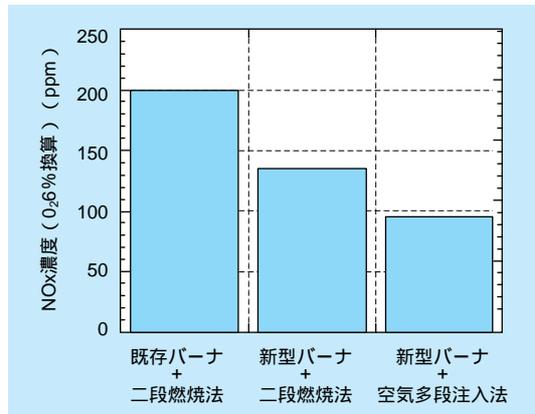


図6-3-12 超低NOx燃焼技術のNOx低減効果 (灰中未燃分：3%の際の比較)

濃度を、従来燃焼(既存バーナと二段燃焼の組み合わせ)、CI-バーナと二段燃焼法の組み合わせ、CI-バーナと空気多段注入法の組み合わせの3条件について示す。空気多段注入法はNOx濃度を約30%低減でき、CI-バーナと組み合わせることにより50%ものNOx低減を可能にすることが明らかになっている。

## 6 - 4 脱硝技術

### 6-4-1 選択還元式触媒脱硝装置概要

微粉炭焼き火力においては、アンモニア(NH<sub>3</sub>)を排ガスに吹き込み、触媒によりNH<sub>3</sub>とNOxを選択的に反応させ、水(H<sub>2</sub>O)と窒素(N<sub>2</sub>)に分解する選択還元法(SCR法:Selective Catalytic Reduction)が使われている。脱硝装置では、排ガス中にばいじんが同伴するため、図6-4-1に示す格子状および板状の触媒が主に利用されている。触媒は、図6-4-2に示すように反応器に充填され、触媒層入口部に吹き込んだNH<sub>3</sub>により、6-4-1式および6-4-2式に示す反応でNOx(NO、NO<sub>2</sub>)は水蒸気(H<sub>2</sub>O)と窒素(N<sub>2</sub>)に分解する。

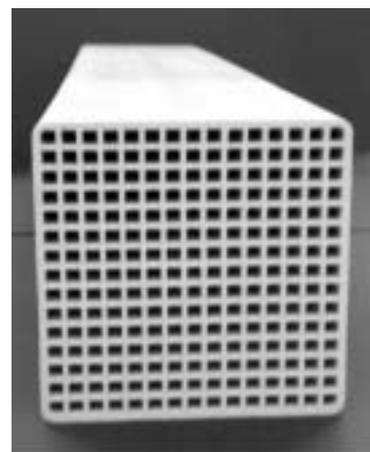
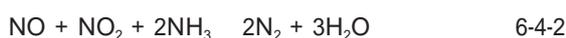
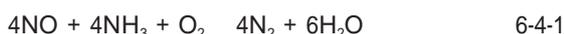


図6-4-1 脱硝触媒

操作温度域は触媒が性能を発揮する300～400℃であり、また、脱硝装置からリークするNH<sub>3</sub>は5ppm以下になるよう設計され、リークするNH<sub>3</sub>が多いと排ガス中のSO<sub>3</sub>



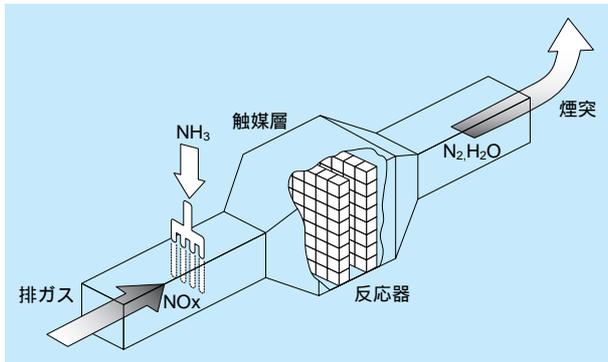


図6-4-2 脱硝装置の概要

と反応して、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  が生成し、空気予熱器で析出することにより、配管の詰まりが生じる。

脱硝率は、微粉炭火力発電所で 80 ~ 90%、程度である。一方、ボイラの大型化に対応して、 $\text{NH}_3$  の排ガス中への均一な分散・混合および排ガス流れの均一化を図るため、ガス入口部におけるガイドベーンと呼ばれる整流板の設置やガス入口部を格子状に分割して、それぞれに  $\text{NH}_3$  注入ノズルを配置するなどの工夫がされている。

### 6-4-2 脱硝性能

脱硝性能は、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_x$  のモル比 ( $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ ) と触媒充填体積に対するガス流量の割合を示す空間速度 [1/h] (SV: Space velocity) および触媒活性により決まる。図 6-4-3 に脱硝率と  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  の関係を示す。

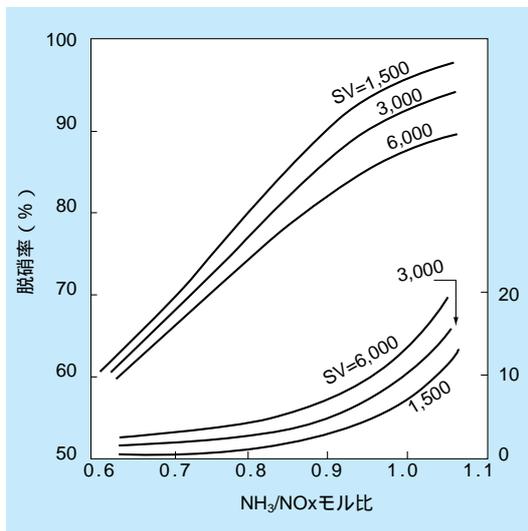


図6-4-3 脱硝率と $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ モル比の関係

$\text{NH}_3/\text{NO}_x$  が高くなれば脱硝率も向上するが、後流に排出される未反応の  $\text{NH}_3$ 、いわゆるリーク  $\text{NH}_3$  が増加する。この場合、触媒充填量を増やし、SV を下げれば、脱硝率は向上し、リーク  $\text{NH}_3$  を減らせる。また、脱硝率は 6-4-3 式または 6-4-4 式の近似式で表され、リーク  $\text{NH}_3$  濃度は 6-4-5 式で求められる。

$$= 100 \times [1 - \exp(-k/SV)] \quad 6-4-3$$

$$= 100 \times R_{\text{NH}_3/\text{NO}_x} \times [1 - \exp(-k/SV)] \quad 6-4-4$$

$$C_{\text{out, NH}_3} = C_{\text{in, NO}_x} \times (R_{\text{NH}_3/\text{NO}_x} - /100) \quad 6-4-5$$

: 脱硝率 [%]

$R_{\text{NH}_3/\text{NO}_x}$ :  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_x$  のモル比 [-]

k: 反応速度定数 [1/h]

SV: 空間速度 [1/h]

$C_{\text{out, NH}_3}$ : リーク  $\text{NH}_3$  濃度 [ppm]

$C_{\text{in, NO}_x}$ : 入口  $\text{NO}_x$  濃度 [ppm]

### 6-4-3 操作温度と脱硝性能

低温では、排ガス中の  $\text{SO}_3$  が  $\text{NH}_3$  と反応し、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  を生成して触媒表面を覆い、脱硝性能を低下させる。350 以上になると、この  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  は分解するため  $\text{SO}_3$  濃度に関係なく、高い脱硝性能が得られる。しかし、400 以上の高温になると  $\text{NH}_3$  が酸化され、それに伴い  $\text{NH}_3$  が減少し、脱硝性能は低下する。

### 6-4-4 脱硝触媒の劣化

実際の運転においては、触媒の経時的な性能低下は避けられないため、性能管理が行われ、性能低下によりリーク  $\text{NH}_3$  が増大した場合には、脱硝触媒の増設、取り替え、あるいは触媒の再生が必要となる。触媒の劣化の原因としては、シタリングなどの熱的劣化、触媒成分の被毒による化学的劣化および、ばいじんが触媒表面を覆ってしまう物理的劣化が上げられる。

微粉炭火力では、石炭灰に含まれる  $\text{CaO}$  が  $\text{SO}_3$  と反応して生成した  $\text{CaSO}_4$  の付着や、石炭灰を主成分とする微細なばいじんの付着が主な劣化要因として挙げられる。これについては、触媒表面を研磨して新しい表面を露出させて再生する方法などが対策として用いられている。

## 6 - 5 集じん技術

微粉炭燃焼で発生するフライアッシュ（石炭灰）を捕集する技術として集じん装置が用いられ、我が国では圧力損失が低く、メンテナンスが容易な電気集じん機が主に使用されている。

### 電気集じん装置の原理

図6-5-1に示す平板型電気集じん機を例に原理を説明する。電極は、針状の放電極（負極）と板状の集じん極（接地極）からなり、放電極は2枚の集じん極間の中央に設置される。この放電極に直流高電圧（通常は負電圧）を印加するとコロナ放電が生じる。発生した負イオンと自由電子は集じん極に向かって流れ、気流中の粒子にそのイオンが付着し、粒子も集じん極に向かって移動・捕集される。集じん極に堆積した粒子は、槌打ちにより集じん極に振動を与え、分離される。分離された粒子は、

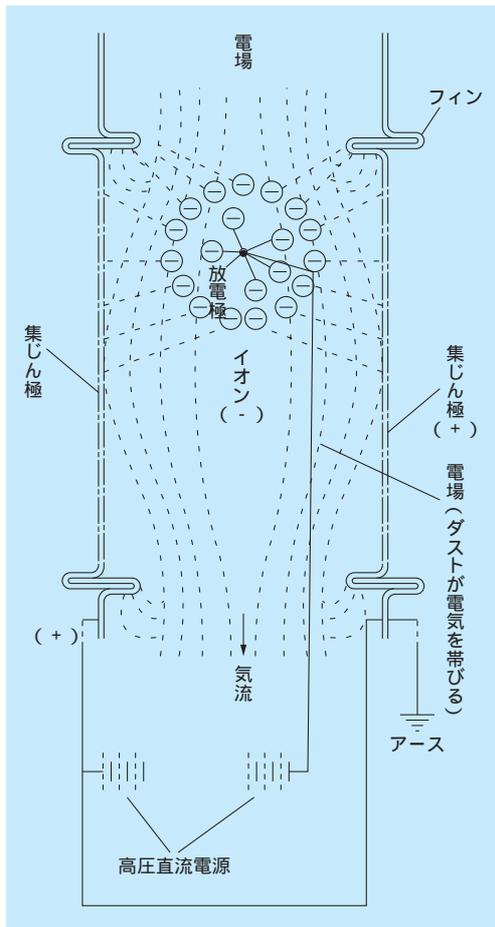


図6-5-1 電気集じん法の原理

集じん極下部のホッパーに集められる。

### 電気集じん装置の基本性能

電気集じんでは単極（通常はマイナス）イオンで充満した空間に粒子を通過させ、荷電して集じんするため、集じん性能は、粒子の荷電量、電界の強さなどによって大きく影響を受ける。

図6-5-2には電界の強さ（電界強度）と集じん効率の関係を示す。電界強度が強くなるほど集じん効率は増加するが、ある程度の大きさからは上昇傾向が弱まることが明らかである。一方荷電量は、粒子の粒径、誘電率、滞留時間および電界強度、電流密度などにより左右される。

一般に粒子の荷電には、イオンの熱運動を利用する拡散荷電と衝突を利用する電界（衝突）荷電がある。

拡散荷電は電界強度にほとんど影響されず、粒径にほぼ比例して増加する。これに対し、電界荷電では電界が強いほど荷電数が多くなり、また、粒径に対しては、ほぼその二乗に比例して増加する。すなわち、拡散荷電は直径  $1 \mu\text{m}$  以下の小粒子で有効であり、電界荷電はそれ以上の粗大粒子に対して有効である。これは、粒径の大きな粒子ほど荷電しやすく、特にその傾向は大粒子ほど顕著であること示している。一方、電界内での移動速度は、粒径が小さくなるほど大きくなる。これより、大

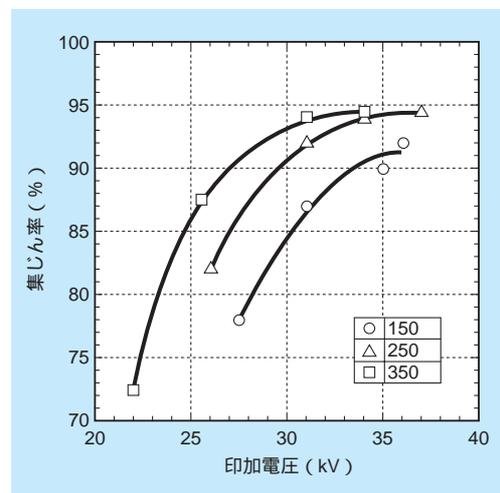


図6-5-2 電気集じん装置印加電圧と集じん率

きな粒子は荷電しやすいが移動させ難く、小さい粒子は移動ししやすいが荷電し難いため、電気集じん機では、どちらの作用もが弱くなる粒径  $0.5 \mu\text{m}$  程度の中間領域の粒子が集じんし難いことになる。

図6-5-3には粒径毎の集じん率を示す。電気集じん機全体の集じん性能は99%以上と高いが、粒径  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  で集じん率が極小となり、電気集じん機では、前に述べたような最も集じん効率が低くなる粒径領域が存在することが明示されている。

電気集じん機の集じん効率が大きく影響を受ける粒子の物性としては、電気抵抗率  $\rho$  が挙げられる。図6-5-4にその特性を示す。粒子の  $\rho$  が  $10^4 \text{ cm}$  以下では、容易に荷電されて、集じん極まで到達するが、電極板上での荷電の脱離も容易であるため、すぐに集じん極と同じ極性に荷電され、電極上で反発すると共に、気流中に瞬時に引き戻され、捕集効率が低下する。

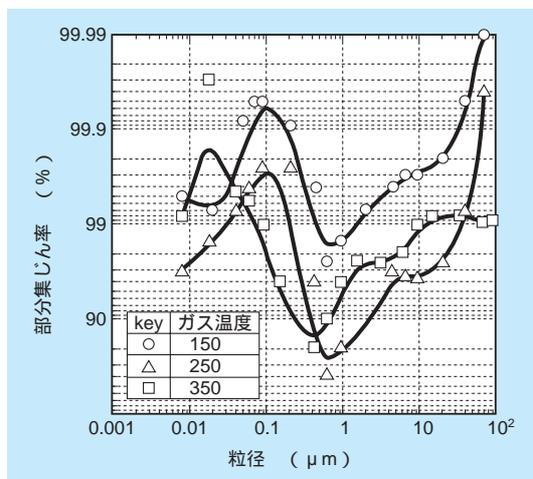


図6-5-3 電気集じん装置の部分分離効率（模型ESP）

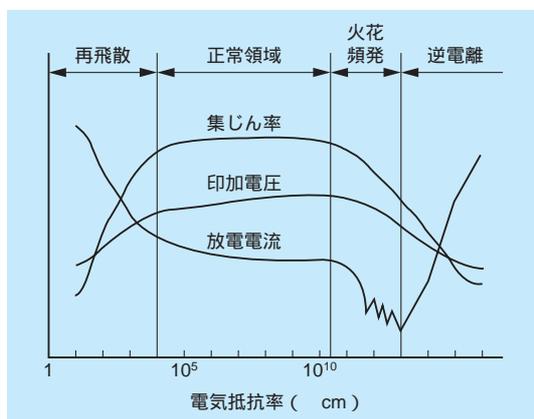


図6-5-4 集じん性能と電気抵抗率の関係

$\rho$  が  $5 \times 10^{10} \text{ cm}$  以上、特に  $10^{13} \text{ cm}$  以上では、粒子中の電荷が移動しにくいいため、集じん極板に堆積した粒子層の荷電の脱離が困難となり、層内に荷電の蓄積が生じる。この蓄積した荷電がある限界値を超えると、逆に集じん極よりこれらを放出する逆電離現象が生じて、集じん性能を極端に低下させる。すなわち電気集じん機は、 $\rho$  が  $10^4 \sim 5 \times 10^{10} \text{ cm}$  の範囲の粒子に対し、高い集じん性能を有することとなる。石炭燃焼灰の電気抵抗は石炭種によって異なるものの、ほとんどすべての石炭種で  $10^{11} \text{ cm}$  以上であり、これらを安定に集じんするため、様々な技術開発がなされている。

### 高電気抵抗粒子の電気集じん

電気抵抗の高い石炭灰の捕集性能を向上させるため、電気集じん機操作温度条件の調整がなされている。すなわち、石炭灰の電気抵抗は温度によって図6-5-5のように変化する。これは高温になると粒子内部の電気抵抗が低くなり、一方、低温では粒子表面に液膜等ができるため、表面の電気抵抗が低下することによっている。1970年代には、高温（350 程度）にすることにより集じん機の性能を向上させる高温電気集じん機の開発がなされたが、ガス温度の上昇に伴い装置が大きくなること、高

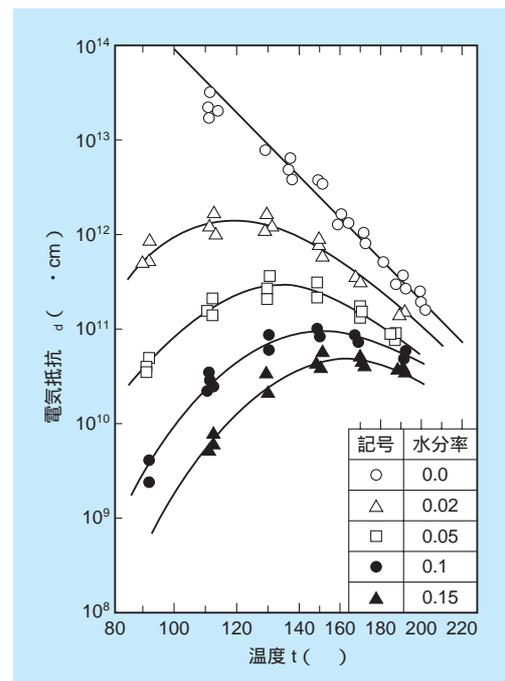


図6-5-5 フライアッシュの見掛け電気抵抗率の温度、水分率による変化

温条件では放電量が多くなり印加電圧が十分とれないこと等の問題が生じたため、近年では、逆に温度を下げて電気抵抗を下げる方式である低々温電気集じん機が注目されている。

図6-5-6には温度低下による集じん性能の改善効果を示している。露点より温度が下がると大きく集じん性能が改善されることが明らかである。電気集じんの低温化は、装置のコンパクト化が図れ、かつ集じん性能の大幅な向上も望めるため、近年、新設される石炭火力では、ほとんどがこの方式を採用するようになっている。

また、荷電方式の改善による対策も試みられ、パルス荷電方式と言われ、常時は放電をさせず、電界を形成するための低い電圧を印加しながら、放電極に短時間にパルス状の高電圧を印加することで荷電を効果的に行いつつ、逆電離を抑制する方式が実用化されている。

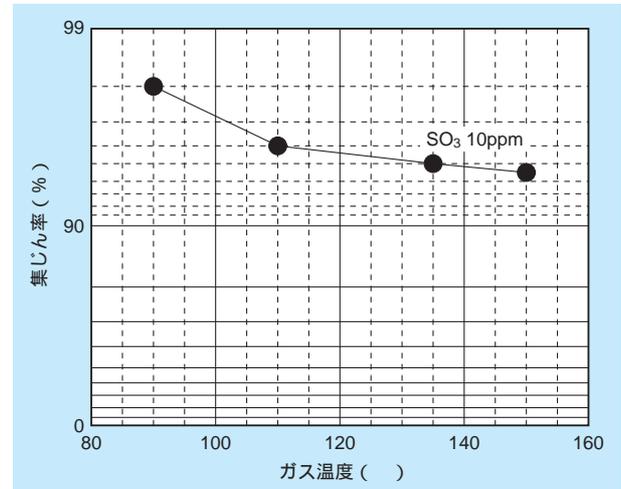


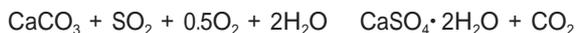
図6-5-6 ガス温度低下による集塵性能の改善

## 6 - 6 脱 硫 技 術

現在の代表的な脱硫装置は、湿式石灰石 - 石膏法である。本方式は高性能で信頼性の高い技術であり、ほとんどの微粉炭火力で用いられているが、排水処理の低減を狙った乾式脱硫法や同時脱硫・脱硝法なども開発されている。

### 6-6-1 石灰石-石膏法脱硫装置

国内で産出する安価でかつ取り扱いが容易な石灰石を用い、水と混ぜた石灰石スラリーと排ガス中のSO<sub>x</sub>を反応させ、硫黄分を石膏 (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) として回収する。総括反応は以下ようになる。



本方式には、図6-6-1に示すように酸化塔を別置にした方式と、一体化した内部酸化方式がある。酸化塔別置方式では、排ガス中のSO<sub>2</sub>は、塔頂から噴霧された吸収液と反応して、亜硫酸水素イオン (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) となって吸収される。SO<sub>2</sub>を吸収した液は、塔底に集められ、供給される石灰石スラリーにより、亜硫酸カルシウム

項目	酸化塔別置方式	吸収塔内酸化方式
基本フロー		
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>酸化塔 有り (別置き)</li> <li>硫酸 要</li> <li>CaCO<sub>3</sub> 過剰率 大</li> <li>吸収性能に対する酸化の影響 小</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>酸化塔 無し</li> <li>硫酸 不要</li> <li>CaCO<sub>3</sub> 過剰率 小</li> <li>吸収性能に対する酸化の影響 大</li> </ul>

図6-6-1 石灰石-石膏法脱硫方式

(CaSO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O) に転化する。この液を別置きの酸化塔に供給し、硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) により亜硫酸カルシウムを溶解させた後に、空気によって酸化して石膏を得る。

内部酸化方式は、石膏生成反応までも、一つの吸収塔で行う方式であり、SO<sub>2</sub>は塔部で吸収液と接触し、亜硫酸イオン (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) として溶け込む。HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>は液溜部において空気で酸化されて、硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) とな

り、さらに液溜部に供給される石灰石スラリーと反応して石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）となる。

生成した石膏スラリーは、脱水され、建築材料として販売される。脱水後の排水は、脱硫装置に戻されると共に石灰石スラリーの製造に再利用されるが、循環利用すると排ガス中の塩素分、フッ素分等の様々な成分が吸収液中に蓄積し、石膏の品質の低下や、脱硫性能の低下を引き起こさせるため、一部抜き出して排水処理される。

また、石灰石-石膏法脱硫装置においては、前流にガスの集じんおよび冷却を行う除じん塔（冷却塔）を配したスート分離方式と除じん塔（冷却塔）を持たないスート混合方式がある。スート分離方式は、ばいじんなどを含まない純度の高い石膏を要求する場合に採用される。しかし、現在、低低温電気集じん装置のような高性能な集じん装置が開発され、ばいじん濃度が低くなっており、設備費の安いスート混合型の採用が多くなっている。

## 6-6-2 乾式脱硫法および同時脱硫脱硝法

湿式脱硫法では、多くの工業用水および高度な排水処理を必要とする。このため、水および排水処理を必要としない乾式法の開発が考案されている。特に、乾式法でしかも、同時に脱硝も行う乾式同時脱硫脱硝法が注目されている。しかし、湿式脱硫法に対するコスト面での優位性があまり見られず、一部の発電所で利用されているのみである。

### 石炭灰利用乾式脱硫法

石炭灰、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）および使用済みの吸収剤から新規に吸収剤を製造して、この吸収剤を

用いて排ガス中の $\text{SO}_x$ を除去する方式である。図6-6-2にそのプロセスの概要を示す。このプロセスは吸収剤の製造工程も含んでいる。脱硫反応としては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ により $\text{SO}_2$ が除去される。脱硫効率も排ガス温度100～200で90%以上が得られる。

### 活性炭吸着法

活性炭吸着法は、脱硫と脱硝の両方でいける方式であり、まず脱硫塔では活性炭上で排ガス中の $\text{SO}_x$ と吹き込んだ $\text{NH}_3$ とを140～160で反応させ、 $\text{SO}_x$ を硫酸水素アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ）や硫酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）の形態に変換して吸着・除去し、次に脱硝塔では $\text{NH}_3$ を吹き込み、 $\text{NO}_x$ を窒素と水に分解するものであり、脱硫効率97%以上、脱硝効率80%以上が得られている。図6-6-3には本プロセスの概要を示す。 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 等を吸収した活性炭は脱離塔で350以上に加熱することにより、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 等が $\text{NH}_3$ と $\text{SO}_2$ に分解され、脱離できるため、活性炭を再生利用できる。放出した $\text{SO}_2$ は硫酸や単体硫黄として回収される。

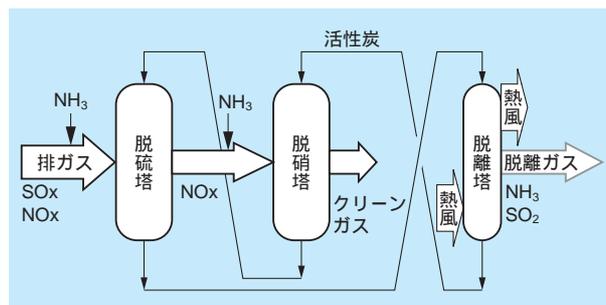


図6-6-3 活性炭吸着法同時脱硫・脱硝プロセス

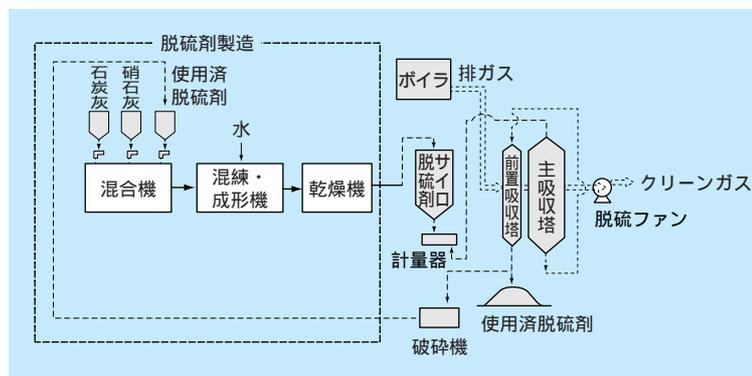


図6-6-2 石炭灰利用乾式脱硫法プロセス

## 6 - 7 今後の展開

NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>の総量規制の強化、フッ素、セレン、ホウ素に関する排水規制の強化、PRTR法の制定等、環境規制が厳しくなっており、今後、排煙処理技術の高度化が重要となってくると考えられる。

SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>およびばいじん等の、従来より対策が進められていた物質については、既に高性能かつ信頼性の高い処理技術が開発されており、今後は、一層の排出抑制、処理コスト低減のための、さらなる改良が重要となる。特に、低NO<sub>x</sub>燃焼については、使用石炭種が今後、ますます多様化していくため、幅広い石炭種に対応できる技術としての高度化が不可欠である。

一方、微量物質についても、注目が集まっているが、非常に低濃度で、かつ温度、雰囲気条件によって大きく

存在形態が異なるため、火力プラント内における挙動も未だ明確にされていないのが現状である。今後は、その正確なプラント内挙動把握を行うと共に、規制動向に応じて、除去技術の開発なども必要となると考えられる。

また、電気集じん機等で回収された石炭灰の処分法は、今後の大きな課題である。現在は60%以上の石炭灰がセメントの粘土代替材料等に有効利用されているが、一層の有効利用量の拡大、特に有価灰としての利用によるコスト低減を考える必要がある。そのため、新たな有効利用法の探索に加え、有価灰としての利用が可能な性状を持つ石炭灰を発生させる燃焼技術の開発が、今後の大きな課題の1つになると考えられる。

## コラム 1：排ガス中水銀の化学形態別連続分析手法

### なぜ、水銀化学形態別連続分析が必要か？

近年、大気環境中の重金属類、特に水銀の挙動が注目され始めており、その発生源の一つとして、種々の燃焼施設が挙げられている。水銀は、水に不溶で大気に残留しやすい金属水銀 ( $\text{Hg}^0$ ) と、可溶で、雨等により水域に移行しやすい二価水銀 ( $\text{Hg}^{2+}$ ) の二つの化学形態で存在している。また、排ガス中水銀は、排ガスの性状や温度によって、化学形態が容易に変化する。そのため、燃焼施設などの発生源や大気中での水銀挙動を把握するためには、化学形態別の連続分析が不可欠である。

### 開発のポイント

水銀の化学形態別分析の公定法としては、現在、米国で規定されている化学形態別分析が唯一あるのみだが、本法は分析に時間を要し、短時間の化学形態変化を把握することができない等の問題点がある。当研究所では、水銀の詳細な挙動把握を行うため、水銀を  $\text{Hg}^0$  と  $\text{Hg}^{2+}$  に分別する化学形態別分離部、および分離された水銀を連続分析する測定部からなる on-line の水銀化学形態別分析手法



図 1 水銀化学形態別連続分析装置の外観

の開発を行った (図 1)。ここで、水銀の化学形態別分析には、 $\text{Hg}^0$  は水に不溶で、 $\text{Hg}^{2+}$  は水溶性である特性を利用した。

### 当研究所の分析手法の精度は？

燃焼排ガス中の水銀濃度として報告されている  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$  程度の濃度を分析できる機能が必要である。そこで、それぞれの化学形態を持つ水銀の標準ガスを発生させ、本手法の測定範囲と測定精度を明らかにした。測定誤差は、低濃度の場合でも 5% 程度であり、かつ、それぞれの化学形態で  $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$  から数十  $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$  までの測定範囲を有しており、本手法が、排ガス中水銀を化学形態ごとに精度良く分析できることを明らかにした (図 2)。

さらに、本手法を用い、実際の燃焼排ガスに含まれる水銀を化学形態別に連続分析し、JIS 等で規定されている方法など種々の化学分析法と比較を行い、本分析手法が燃焼排ガス中の水銀の化学形態別分析に十分適用可能であることを明らかにした。

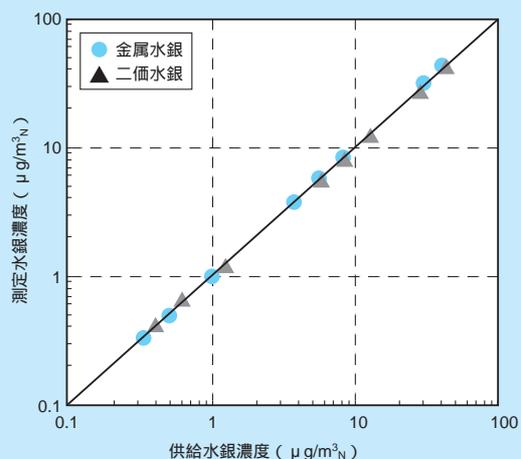


図 2 測定精度と範囲