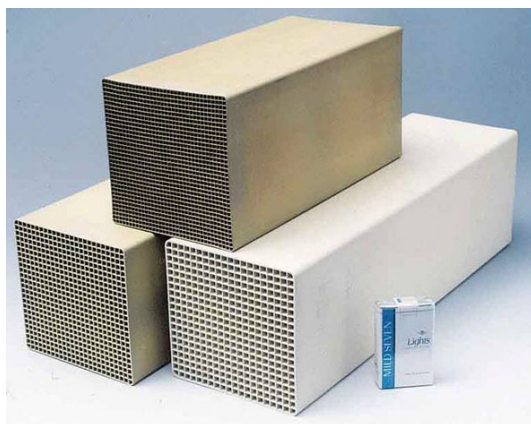


地球環境に優しい火力発電プラント向け 多機能型脱硝触媒と使用済み触媒の再利用技術

Multifunctional De-NO_x Catalyst to Clean Our Environment for Generating Power Plant and Recycling Technology of De-NO_x Catalyst Spent at Cool Fired Unit



清澤 正志*¹
Masashi Kiyosawa

出本 昌則*²
Masanori Demoto

加古 博*²
Hiroshi Kako

増田 具承*³
Tomotsugu Masuda

米村 将直*³
Masanao Yonemura

野地 勝己*³
Katsumi Nochi

近年、環境保全のための排ガス規制は世界各国で年々厳しくなっており、酸性雨及び光化学スモッグの原因となる窒素酸化物(NO_x)の排出抑制のため、排煙処理技術の高度化が求められている。一方で、希少資源の有効利用の観点より、廃棄物削減及びレアメタル再利用のニーズもある。そこで当社では、グローバル市場における幅広い客先ニーズに速やかに対応するため、火力発電プラント向け脱硝装置用触媒として、①ガスタービンプラント向け高 NO₂/NO_x 比対応触媒及び②石炭焼きボイラプラント向け再生触媒の2種類の独自触媒を開発した。

1. はじめに

乾式脱硝装置は、1977年にボイラ用脱硝装置の初号機が運転を開始して以来、現在まで事業用及び産業用ボイラ向けとしてあるいはガスタービン向けとして1000基以上が稼働中と見られる⁽¹⁾。

当社は、1974年にボイラ用脱硝装置の開発に着手し、以降、常に顧客のニーズにかなう触媒の開発を進めるとともに設備の信頼性向上に努力してきた。その結果、国内では事業用及び産業用発電プラントを中心に500基以上の納入実績を持つに至っており、さらに米国及び欧州のメーカーに対して技術を供与している⁽²⁾。

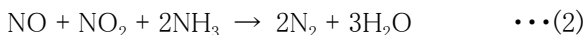
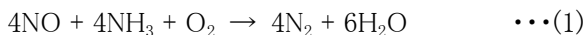
本報では、高度排煙処理技術及びレアメタル再利用技術として当社が近年実施してきた触媒改良開発について述べる。

2. ガスタービンプラント向け触媒の改良開発

燃焼排ガス中のNO_x(NO及びNO₂)は通常、NOが主体である。したがって、NO_xがNH₃により窒素に無害化される脱硝反応は、式(1)で示される反応式にて進行することが多い。一方、NOとともにNO₂が共存する場合には式(2)及び式(3)が併発する。NO_x中のNO₂比率が半分以下の場合では、式(2)の反応にてNO₂とNOが除去され、さらに、残ったNOが式(1)の反応にて除去されることになる。しかし、NO_x中のNO₂比率が半分より大きくなると、式(2)の反応が進むにたがって、残されるNO_x成分系はNO₂リッチとなる。この場合、式(3)の反応速度が遅いことに伴い、[図1](#)に示すように脱硝率が低下することになる。

*1 原動機事業本部ボイラ統括技術部主席チーム統括
*3 技術統括本部広島研究所

*2 原動機事業本部ボイラ統括技術部



ガスタービン排ガスにおいては、起動時及び低負荷時に、排ガスに含まれる NO_x 中の NO₂ 割合が高くなる傾向がある。したがって高 NO₂/NO_x 比率条件になった場合、脱硝性能低下を生じる潜在的なリスクが存在するため、NO_x 中の NO₂ 比率の変化に影響を受けない脱硝触媒が熱望されていた。そこで、NH₃ と NO₂ との反応性及び NH₃ と NO との反応性を両立させた多機能の高 NO₂/NO_x 比対応脱硝触媒を開発した。

NO_x 中の NO₂ 比率が 0.5 より大きい場合、高温域においては上記改良触媒と従来触媒は同等の定常脱硝性能を示すが、低温域になると従来触媒の脱硝性能は大きく低下するのに対して、改良触媒の脱硝性能は比較的保持される。図2に示すように、NO_x 中の NO₂ 比率が 0.9 においても、改良触媒が高い定常脱硝性能を示すことを確認している。さらに、NO₂/NO_x 比率が低い通常の条件においても、改良触媒の脱硝性能が従来触媒の脱硝性能と同等であることを確認している。

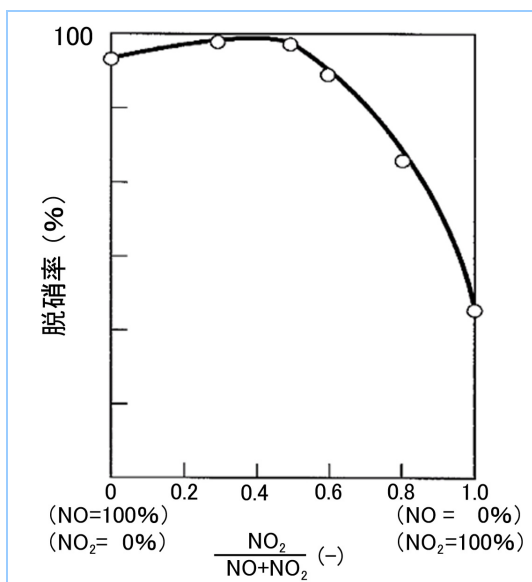


図1 NO_x 中 NO₂ 比率と脱硝率との相関
NO₂ 割合が変化した場合の脱硝率を示す。

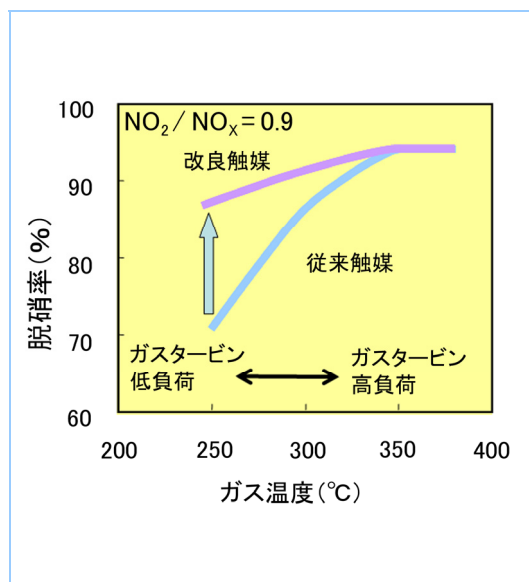


図2 高 NO₂/NO_x 比対応のガスタービン用
改良触媒脱硝性能
従来触媒と改良触媒の脱硝率比較を示す。

一方、ガスタービン排ガスでは負荷降下時に NO₂/NO_x 比が高くなり、一時的にプラント出口 NO_x 規定値をオーバーする可能性がある。この事象に対応するため、NH₃/NO_x モル比を増加させた時の反応応答性が非常に重要となる。従来触媒では高 NO₂/NO_x 比率における脱硝反応速度が遅いため、図3に示すように、NH₃/NO_x モル比を変化させた場合の触媒出口 NO_x 濃度は緩やかに低下するが、改良触媒では高 NO₂/NO_x 比率における脱硝反応速度が飛躍的に向上しているため、NH₃/NO_x モル比変化直後より、触媒出口 NO_x 濃度が速やかに低下する。従来触媒と改良触媒の応答差は歴然であることが分かる。

また、開発の最終段階として、国内及び海外において改良触媒の実機ガスタービン排ガス曝露試験を実施し、耐久性を評価した。実排ガス環境下での耐久性確保は、触媒を実用化するための必須項目である。約1万4千時間の曝露試験の結果(図4)、改良触媒の脱硝性能は、従来のガスタービンプラント向け脱硝触媒と同様にほとんど低下しないこと、かつ、改良触媒は変質もなく非常に安定な触媒であることを検証し、実用化を果たした。

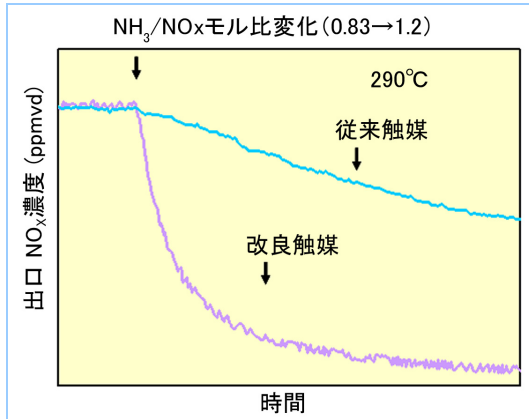


図3 NH₃/NO_x モル比変化時の脱硝反応応答試験結果

従来触媒と改良触媒の応答性比較を示す。

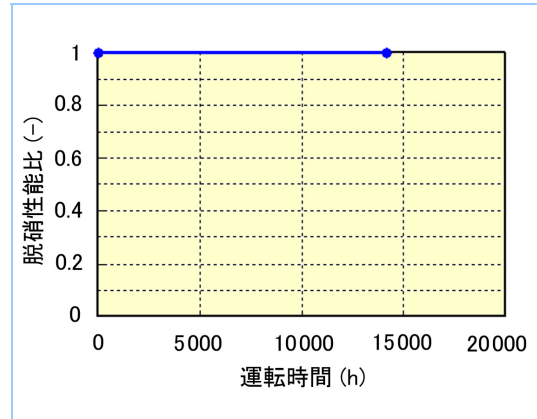


図4 改良触媒の実ガス曝露試験結果

実ガス曝露前後でも脱硝性能が低下していないことを示す。

3. 石炭焚きボイラプラント向け触媒の改良開発

石炭の燃焼に伴って発生した灰分(フライアッシュ)が排ガスとともにハニカム触媒のガス通過孔を流通すると、フライアッシュ中のカルシウムなどの成分がガス通過孔の内壁表面に徐々に付着し、触媒表面における脱硝反応が阻害される。さらに、フライアッシュ自身がガス通過孔の内部で部分的に堆積して、排ガス流通が次第に困難となり、最後にはガス通過孔を完全に目詰まりさせて脱硝性能の経年低下が生じる。したがって、脱硝機能の維持対策として、定期的に触媒を新品に入れ替える必要がある。しかし、脱硝触媒にはチタン、タングステン及びモリブデンなどのレアメタルが含まれるため新品触媒は高価であり、脱硝触媒更新費用及び廃棄物(使用済み触媒)処理費用の削減ニーズが高い。そこで、従来廃棄していた使用済み触媒を再利用することで上述のニーズに対応するだけでなく、希少なレアメタルの廃棄量削減及びリサイクルを可能とし、地球環境保全に大いに貢献できる。

所定期間使用された石炭焚きボイラプラント用脱硝触媒は、例えば、微粉碎されて再びハニカム成型後焼成されることにより、フライアッシュ及びフライアッシュ中のカルシウムなどの成分をハニカム触媒内部に取り込むとともに、脱硝性能が低下していない触媒部を新たにガス通過孔壁面に配置させて、使用済み触媒を再利用できるようにしている⁽³⁾。あるいは微粉碎された後、新たな材料と混合されて成型及び焼成されることにより、ハニカム触媒内部に取り込まれるフライアッシュ及びカルシウムなどの成分量を低減させるようにして、再利用できるようにすることが提案されている⁽⁴⁾。しかし、再生された脱硝触媒中にフライアッシュなどが混合されてしまうため、接ガス面積当たりの触媒成分量が少なくなり、接ガス面積当たりの脱硝性能が低下することになる。そこで当社は、経時劣化の原因物質を除去後、新品の触媒成分をコーティングする活性化処理を施すことで、新品と同様の脱硝性能まで回復させた再生触媒を開発した⁽⁵⁾。その製造方法としては、脱硝反応器より搬出した使用済み触媒をそのままハニカム基材として使用するタイプⅠと、使用済み触媒を一旦粉碎原料化後、ハニカム状に成型して、基材として使用するタイプⅡの2種類を確立している。タイプⅠは使用済み触媒をそのまま基材として使用するため、使用済み触媒に著しい割れ及び破損などがある場合は再利用できず、破損分は新品触媒を補充することになる。これに対してタイプⅡは、使用済み触媒を一旦粉碎して原料化した後、再度ハニカム状に成型して基材を製造するため、破損した触媒も有効利用することが可能となる。当社の触媒は不活性な材料を基材として使用せず、実質、全てが触媒活性を有する材料から成る。そこで、ハニカム触媒全てを再利用できるというメリットを最大限に生かすため、使用済み触媒を一旦粉碎した後、顧客ニーズに応じた目開き及び長さのハニカム形状に再度成型できるようにした。これにより、触媒取替え時の適用範囲を大きく拡大させることに成功した。

再生する際は上述したように触媒成分をコーティングする活性化処理を施すが、ハニカム触媒上に設けたコート層は、**図5**に示す独自のバイモーダル技術により、多量のフライアッシュが存在する石炭焼きボイラ排ガス環境下でも、優れた耐久性を有する。さらに**図6**に示すように、性能低下した使用済み触媒の脱硝性能は、上記の当社独自再生技術にてほぼ初期値まで回復することを確認しており、レアメタルのリサイクルが可能となっている。再生触媒の長期使用に対する耐久性については、通常触媒に比べて大きな劣化傾向は確認されておらず、問題なく実用化されている。

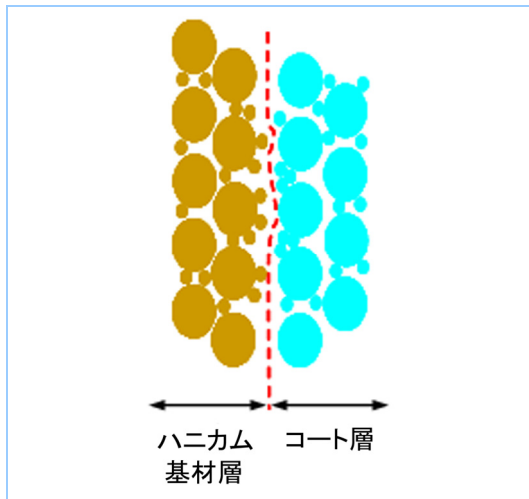


図5 再生触媒の模式図

ハニカム触媒の上にコート層を設けたことを意味する。また、円の大小はコーティングした粒子径の大小を表しており、独自のバイモーダル技術により、安定なコーティング層を形成している。

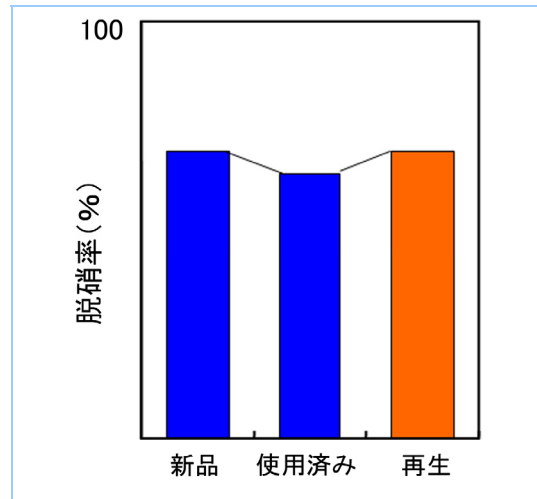


図6 新品触媒、使用済み触媒及び再生触媒の脱硝率比較

使用済み触媒は新品に比べて脱硝率が低下するが、再生処理した触媒の脱硝率は、新品と同等まで回復していることを示す。

4. まとめ

近年、環境保全のための排ガス規制は世界各国で年々厳しくなっており、排煙処理触媒技術の高度化が求められている。また、資源の有効利用の観点より、廃棄物削減及びレアメタル再利用のニーズもある。そこで当社ではグローバル市場の幅広い客先ニーズに速やかに対応するため、①ガスタービンプラント向け高 NO_2/NO_x 比対応脱硝触媒及び②石炭焼きボイラプラント向け再生触媒の2種類の独自触媒を開発した。現在、いずれの触媒も実用化済みである。今後、燃料多様化及び主機(ボイラ、ガスタービン)側の改良により、脱硝装置の排ガス性状は引き続き変化すると予想される。今後とも、信頼性が高く経済性にも優れた脱硝設備を納入するために、さらに開発を促進していく。

参考文献

- (1) 野島繁ほか、低 SO_2 酸化率脱硝触媒の開発、三菱重工技報 Vol. 38 No.1(2001)
- (2) 飯田耕三ほか、脱硝装置の現状と今後の開発動向、三菱重工技報 Vol. 27 No.4(1990)
- (3) 井上明ほか、特許第 1445704 号
- (4) 正木信之ほか、特許第 4578624 号
- (5) 尾林良昭ほか、特許第 3495475 号