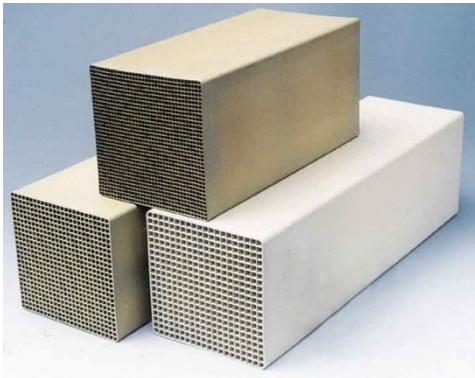


火力発電プラントのリサイクル資源を有効利用する 脱硝触媒の再生技術

Recycling Technology of De-NOx Catalysts for Effective Use of
Thermal Power Plant's Recycled Resources



向井 大輔*¹
Daisuke Mukai

加古 博*²
Hiroshi Kako

祐延 貴洋*³
Takahiro Sukenobu

野地 勝己*⁴
Katsumi Nochi

米村 将直*⁵
Masanao Yonemura

岩本 和大*⁵
Kazuhiro Iwamoto

持続可能な社会の構築にはリサイクル資源の有効利用が欠かすことができず、火力発電プラントでも資源として価値がある有価物は、廃棄量削減を求められている。燃焼排ガス中の窒素酸化物(NOx)を無害化する脱硝触媒は、チタン、タングステン等の高価な金属を含んでいるため、発電プラントで使用後、廃棄するのではなく再利用する技術が熱望されている。そこで三菱パワー株式会社(以下、当社)では、石炭及び重油焚き排ガスで使用した脱硝触媒の再利用技術を開発した。これらの使用済み触媒再利用技術により、お客様の廃棄物量及び廃棄物処理費用を削減するだけでなく、希少なリサイクル資源の確保と地球環境保全に貢献する。

1. はじめに

乾式脱硝触媒は1960年代より開発に着手され、1977年には世界に先駆けて、火力発電用の脱硝装置初号機が製品化された。これまで、1700基以上の事業用及び産業用ボイラあるいはガスタービン等に対して脱硝装置もしくは脱硝触媒が提供されている⁽¹⁾。

脱硝触媒は、燃焼排ガス中のNOxを無害化する脱硝装置のキーコンポーネントであり、ボイラやガスタービンの進化に伴って、お客様の要求にあったソリューションを提案できるよう開発が継続されてきている。

本報では、火力発電プラントからの廃棄物の削減に貢献する脱硝触媒の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. 石炭焚き用脱硝触媒の再利用技術

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に部分的に堆積して、排ガス流通を次第に困難にして、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希少な有価物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、発

*1 三菱パワー株式会社環境プラントビジネスユニット触媒ソリューション部 課長

*2 三菱パワー株式会社環境プラントビジネスユニット触媒ソリューション部 主席技師

*3 三菱パワー株式会社環境プラントビジネスユニット触媒ソリューション部

*4 三菱重工工業株式会社総合研究所化学研究部 主席研究員 *5 三菱重工工業株式会社総合研究所化学研究部

電プラントからの廃棄物削減に貢献するだけでなく、持続可能な社会の構築と地球環境保全に大いに貢献できる。

当社では、脱硝反応の経時的劣化の原因物質を除去後、新品の触媒成分を表面に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製品化している^(1,2)。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エコタイプⅠと、使用済み触媒を一旦粉砕原料化後、ハニカム状に成形して、基材として使用するエコタイプⅡの2種類の製造方法を確立している。エコタイプ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。これに対してエコタイプⅡは、使用済み触媒を一旦粉砕して原料化した後、再度ハニカム状に成形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。活性化処理によりハニカム触媒上に設けた新品触媒成分のコート層は、**図1**に示す独自の2種粒径触媒を用いた緻密コート化技術により、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ことが実証されている。エコタイプⅠもエコタイプⅡも既に多くのプラントで使用実績がある。

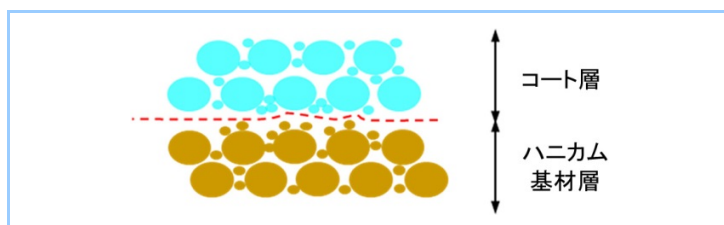


図1 2種粒径触媒を用いた緻密コート化技術の模式図

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、独自の緻密コート化技術により、安定なコーティング層を形成している。

更に近年では、経時的劣化の様々な原因物質に対応できるように、独自の薬剤を用いて使用済み触媒を洗浄することで、脱硝性能を回復させる薬洗技術を開発した。本技術では、フライアッシュやフライアッシュ中に含まれるカルシウム成分を取り除くだけでなく、水洗では除去できない触媒を劣化させる要因となる触媒被毒成分の除去が可能である。難溶性が高い触媒被毒成分が僅かに残存するため、新品触媒に比べて若干脱硝性能は落ちるものの、独自の薬剤を使用することで賦活化が不要な最適洗浄プロセスを構築した**(図2)**。その結果、洗浄前の使用済み触媒と比較して、SO₂酸化率を上昇させることもなく大幅に脱硝性能を回復させることが可能となった**(図3)**。薬洗技術を活用した触媒再生は、触媒パック毎処理するため工程が簡易であり、お客様の短納期ニーズにも対応可能で、かつ経済性にも優れている**(図4)**。本技術により、触媒取替え時のアフターサービスメニューを大きく拡大させることに成功し、既に本技術を適用した国内石炭焼き発電プラントの触媒再生工事も成功裏に完遂している。また、優れた耐久性を有することも実証されている。

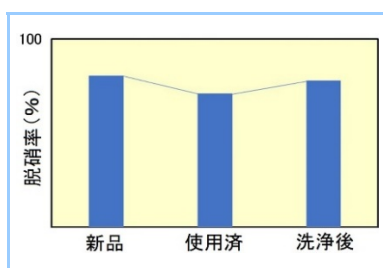


図2 脱硝性能比較

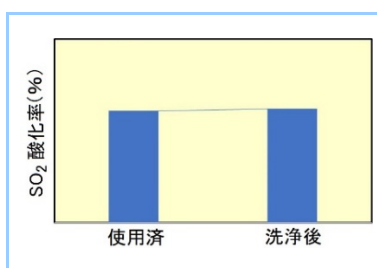


図3 SO₂酸化率比較

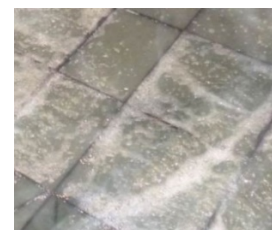


図4 触媒洗浄状況写真

3. 重質油焚き用脱硝触媒の再利用技術

重質油焚き発電プラントの場合は、燃焼に伴って発生したダスト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、燃料中に含まれるバナジ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。バナジウムは、脱硝触媒の SO_2 酸化率を上昇させる成分であることが知られており、触媒上に堆積すると、経時的な脱硝性能低下だけでなく、 SO_2 酸化率の上昇も生じる。このバナジウム化合物は難溶性化合物が含有されており、触媒上に強固に堆積しているため、これまで難溶性化合物を除去し、脱硝性能を回復させるとともに、 SO_2 酸化率を低減することが困難であった。

そこで、強固に堆積した難溶性バナジウム化合物を除去するため、独自の薬剤を用いた洗浄再生技術を開発した。本技術では、もとより脱硝性能を制御するために触媒に含まれるバナジウム活性成分の溶出を抑えながら、触媒性能阻害成分である難溶性バナジウム化合物を選択的に除去することが可能である。独自の薬剤を使用するとともに、効率的な洗浄方法を開発したことで、賦活化処理が不要な最適洗浄プロセスを構築した。その結果、脱硝性能はほぼ新品触媒と同等まで回復し、 SO_2 酸化率は洗浄前に比較して大幅に低減が可能となった(図5, 図6)。石炭焚き用触媒の再生と同様、薬洗技術を活用した触媒再生は、触媒パック毎処理するため工程が簡易であり、お客様の短納期ニーズに対応可能で、かつ経済性にも優れている(図7)。本技術も既に、国内重質油焚き発電プラントの触媒再生工事に適用され、成功裏に完遂している。優れた耐久性を有することも実証済みである。

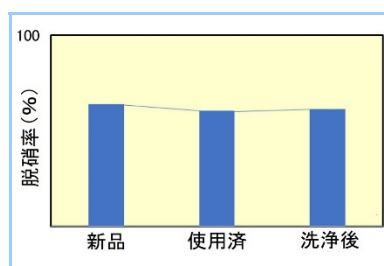


図5 脱硝性能比較

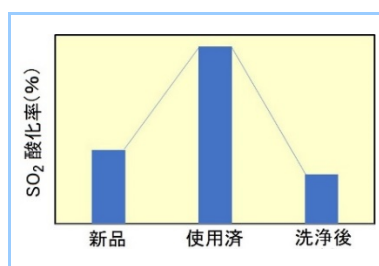


図6 SO_2 酸化率比較

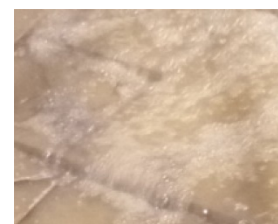


図7 触媒洗浄状況写真

4. まとめ

近年、火力発電プラントからの廃棄物削減だけでなく、環境保全への貢献も可能な触媒の再利用技術が求められている。そこで当社では、①石炭焚き発電プラントの使用済み脱硝触媒の再利用技術、②重質油焚き発電プラントの使用済み脱硝触媒の再利用技術を開発した。現在、いずれの再利用技術も実用化済みである。今後、持続可能な社会の構築に向けて、リサイクル資源の有効活用が促進することが期待され、発電プラントからの有価物を含む廃棄物の削減も予想される。引き続きお客様の要求に対応するとともに、環境保全及び資源確保に貢献でき、更に経済性にも優れた脱硝設備を納入するために、更に開発を加速していく。

参考文献

- (1) 三菱日立パワーシステムズ(株)営業戦略本部, 三菱重工技報, Vol.52 No.2 (2015) p.101~104
- (2) 増田具承, PETROTECH, Vol.37, No.11 (2014) p.847~852