

(エネルギーイノベーションプログラム)
「戦略的石炭ガス化・燃焼技術開発 (STEP CCT)」
<Strategic TEchnical Platform for Clean Coal Technology>

(中間評価)

(2007年度～2011年度 5年間)

6. プロジェクト詳細説明資料 (公開) ②

- (1) 石炭利用プロセスにおける微量成分の環境への影響低減手法の開発
② 高度除去技術

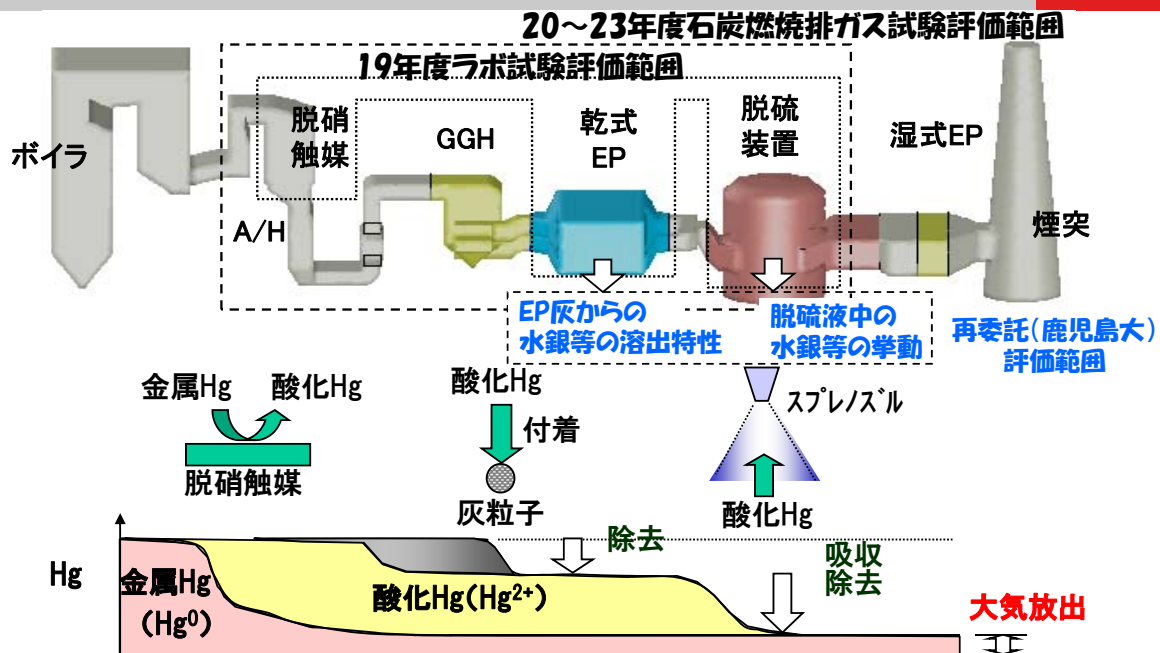
2009年8月6日(木)

バブコック日立(株)

6. プロジェクト詳細説明

石炭焚ボイラ排ガス中の水銀挙動

HITACHI
Inspire the Next



- ・火炉(ボイラ)で石炭中の水銀は、除去が困難な金属Hgとして排ガス中に放出される。
- ・脱硝触媒部で金属水銀の一部が灰に附着しやすく、水に溶けやすい酸化状Hgに変換
- ・酸化状Hgは、EP部で灰に附着し除去、脱硫部で脱硫吸収液に吸着し除去
- ・水銀高度除去のために、各機器での水銀除去特性を明確にする必要有り。

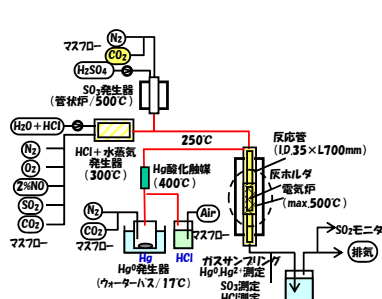
項目	試料名		カナダ		国内使用炭	中国炭	
	ベース	単位	コールパレー	クインサム	サクソール炭	例	
高位発熱量	気乾	kJ/kg	25,970	28,870	29,620	32,447	
全水分	到着	%	6.99	5.08	8.35		
工業分析	気乾試料水分	気乾	6.41	4.05	2.44	1.6	
	揮発分	無水	36.96	37.94	33.29	40.9	
	固定炭素	無水	51.86	53.34	55.21	52.9	
	灰分	無水	11.18	8.72	11.5	4.6	
元素分析	C	無水	69.22	73.22	73.26	81.2	
	H	無水	4.26	4.55	4.63	5.64	
	O	無水	14.28	12.1	8.39	7.1	
	N	無水	0.97	1.16	1.77	1.43	
	S	無水	0.26	0.46	0.45	3.65	
	灰中S	無水	%	0.17	0.21	0.01	
	Cl	無水	mg/kg	25	330	170	
	F	無水	mg/kg	70	60	50	
	Hg	無水	μg/kg	28.3~40.9	26.9~66.8	14.0~36.2	100~200
	水銀発生量*1 (石炭中の全水銀が放出した場合)			(μg/kWh)	10.6~15.3	9.1~22.5	4.6~19.7
目標値3μg/kWhを達成するための除去率			(%)	71.6~80.4	66.9~86.7	34.8~84.8	90~95

$$*1: \text{水銀発生量 (}\mu\text{g/kWh)} = \frac{\text{石炭中Hg濃度 (}\mu\text{g/kg)}}{\text{石炭中発熱量 (kWh/kg)} \times \text{発電効率 (37\%)}$$

・石炭中水銀濃度によって、必要な除去率が異なるが、安定に3μg/kWhを達成するには**除去率85%**が必要。(中国炭の場合は、さらなる高度除去及び中国産出炭の調査が必要)

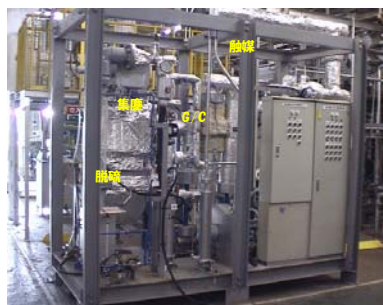
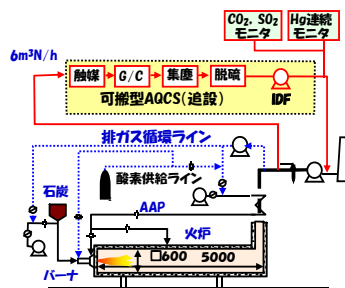
ラボ試験装置

トータルガス量: 3~5L/min
水蒸気発生量: max.600mL/min



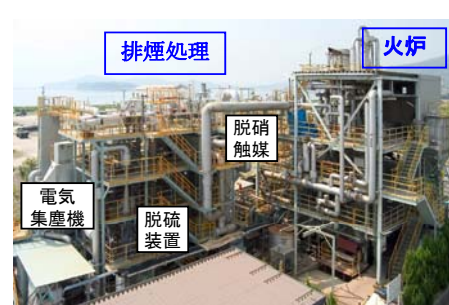
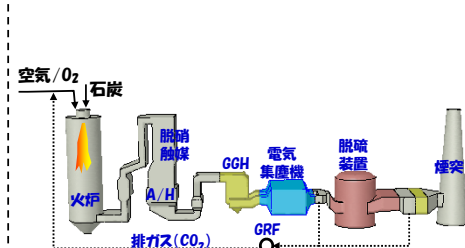
小型燃焼炉試験装置

石炭供給量 : ~ 50kg/h
排ガス量 : ~500m³/h



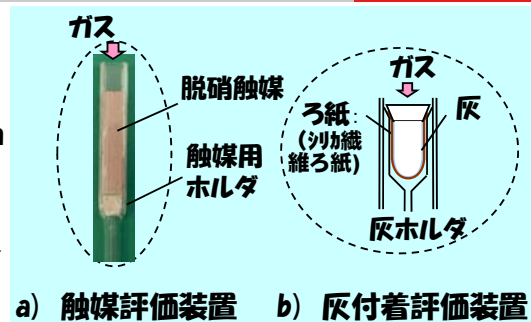
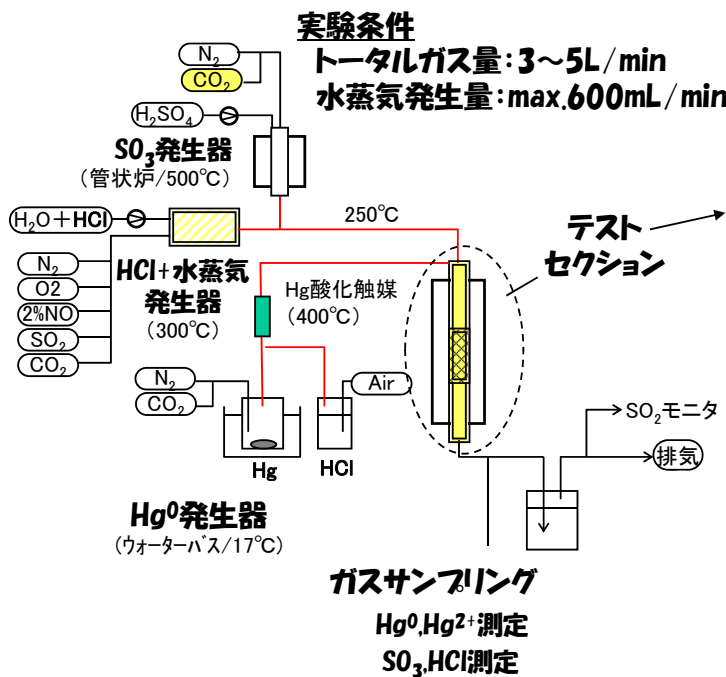
大型燃焼炉試験装置

石炭供給量: 120kg/h
排ガス量 : 1200m³/h



中間目標	試験内容 (年度)	項目	達成状況	評価
水銀排出量 3 μg/kWh	19~20年度	水銀除去システムの選定	小型炉試験により, 脱硝触媒+集塵器+脱硫装置 の組合せにより, 水銀排出量3 μg/kWh以下を確認	◎
	ラボ試験 (19年度)	触媒部酸化特性評価	HCl, SO ₂ 等の影響評価	○
		灰付着特性評価	温度, 未燃分等の影響評価	○
		脱硫液吸収特性評価	L/G, pH等の影響評価	○
		酸素燃焼時の評価	各機器の特性評価	○
		機器構成の検討	除去率向上構造を検討	○
	小型燃焼炉 (20年度)	触媒部酸化特性評価	3炭種での特性評価	○
		灰付着特性評価	3炭種, 温度等の影響評価	○
		脱硫液吸収特性評価	3炭種, L/G等の影響評価	○
		酸素燃焼時の評価	各機器の特性評価	○
	廃水処理技術 (19~20年度)	システムの評価	目標値を達成できる構成を提案	○
		脱硫廃水中の有害元素除去技術	キレート繊維によりHg,B等の有害元素除去を確認	○
		石炭灰中の有害元素除去	酸洗浄により有害元素除去を確認	○

◎:目標を上回る成果 ○:目標通りの成果



・石炭排ガスを模擬したガスを発生し、各テスト装置に供給し、水銀挙動を評価

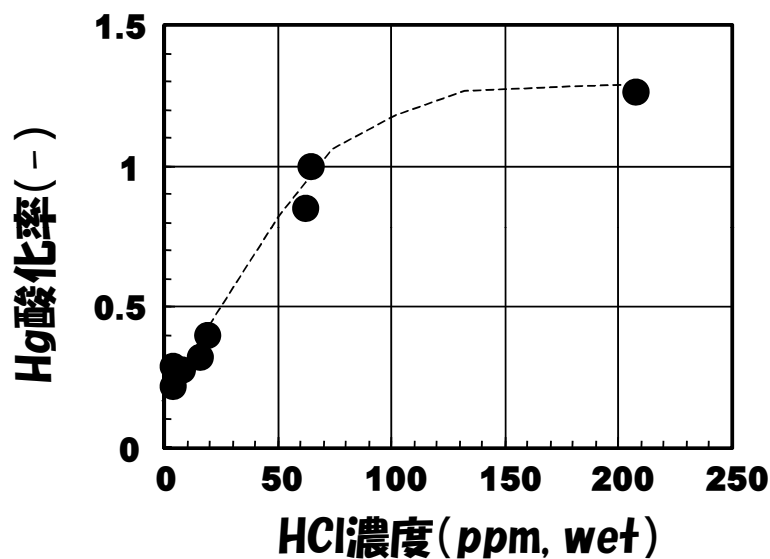


図 脱硝触媒部でのHg酸化特性

・触媒部での酸化率は、0～100ppmの範囲で排ガス中塩素濃度に大きく影響する。(一般に排ガス中の塩素濃度はこの範囲)

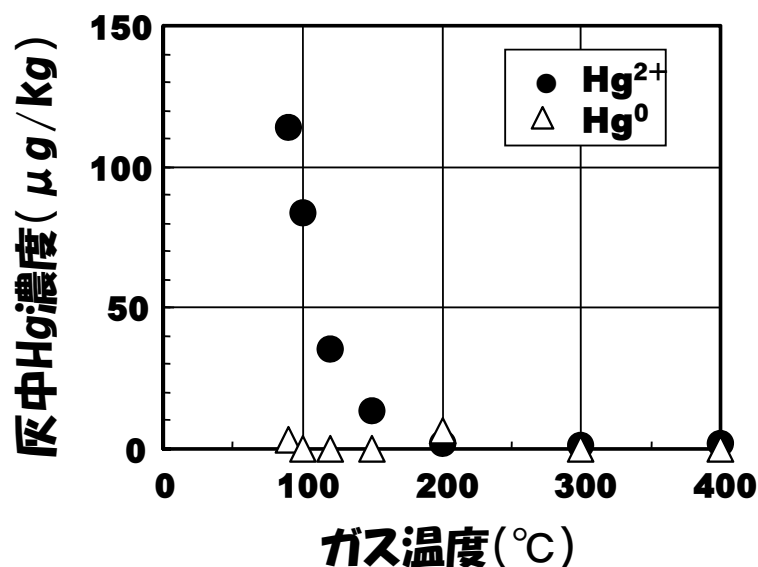


図 灰へのHg付着特性

・集塵器部でHg⁰は除去されない。
 ・Hg²⁺は、150℃以下で灰への付着量が増加する。
 (集塵器前にGGHを設置する方式が有効←水銀除去として世界初の技術)

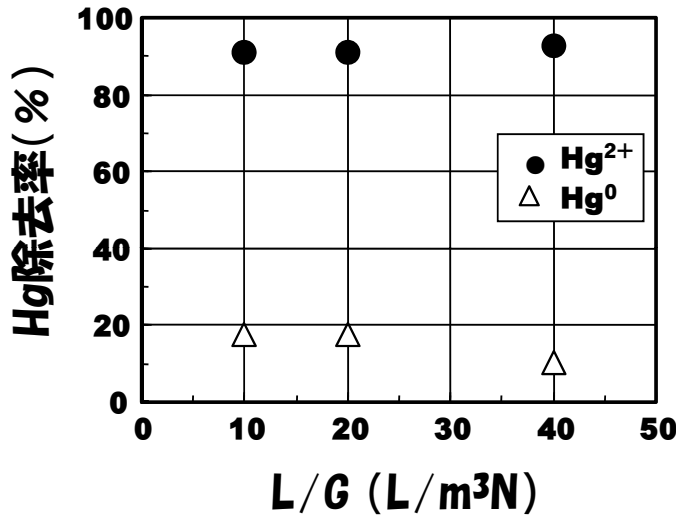
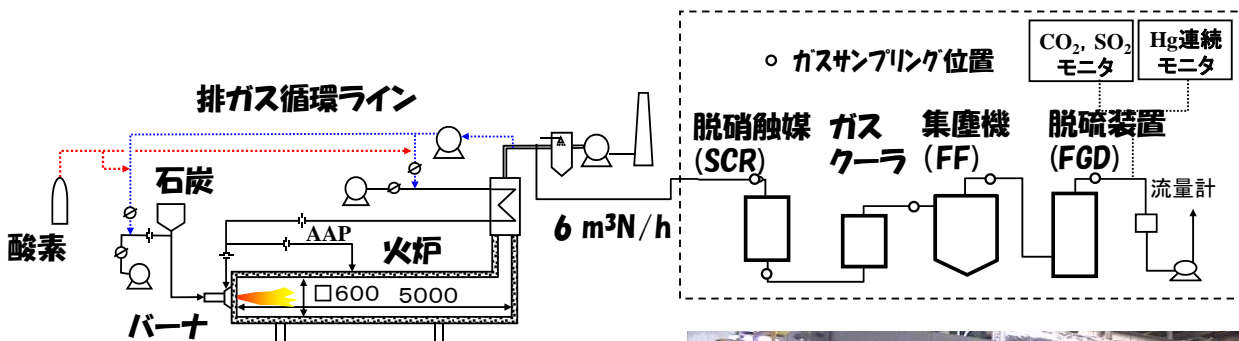


図 脱硫部でのHg除去特性

- ・脱硫部でHg⁰はほとんど除去されない。
- ・Hg²⁺は、90%以上が除去でき、L/Gの影響はほとんどない。

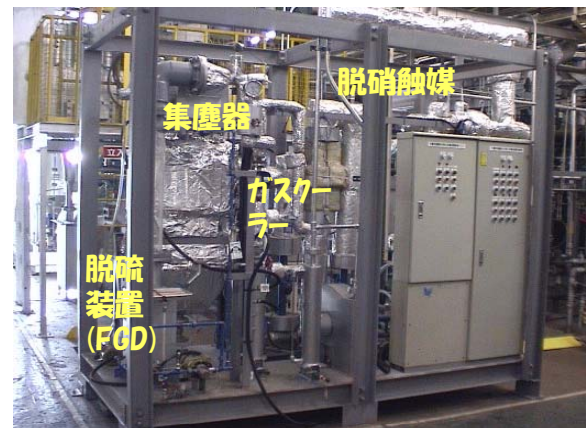
- ・集塵部、脱硫部で除去できるのは、Hg²⁺であり、高度水銀除去のためには、脱硝触媒部での水銀酸化率を高める必要がある。
- ・高度水銀除去システムとして、脱硝触媒+低温集塵器+湿式脱硫装置が有効。



小型燃焼炉仕様

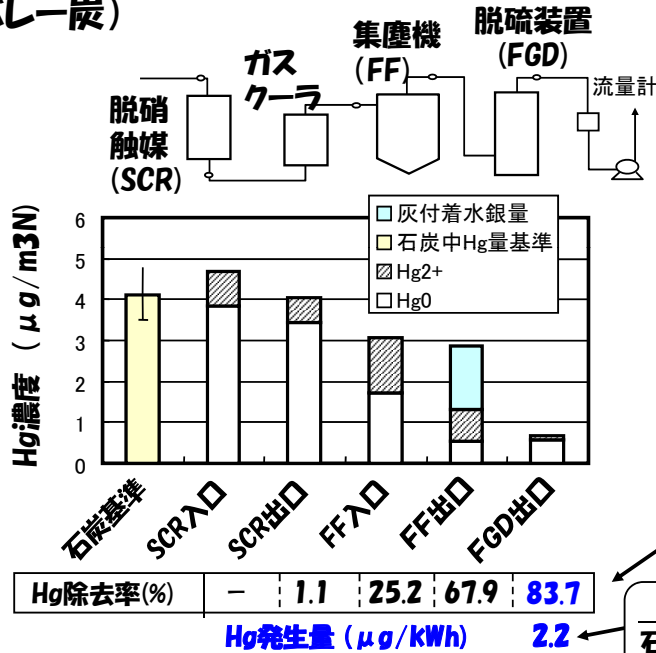
石炭供給量 ~ 50 kg/h
排ガス量 ~ 500 m³N/h

- ・小型炉燃焼排ガス(カナダ炭を含む3炭種)を小型排ガス処理装置に供給。
- ・各機器の排ガス中Hg濃度を分析し、実ガスでの水銀挙動を把握。
- ・各機器の運転条件を変化させ、水銀除去特性を把握
- ・小型燃焼炉を酸素燃焼運転し、その排ガスを使用して、同様の試験を実施。



小型排ガス処理装置

(コールバレー炭)



排ガス組成

H ₂ O	8.4 %
SO ₂	150 ppm
SO ₃	13 ppm
O ₂	3.0 %
HCl	2.5 ppm

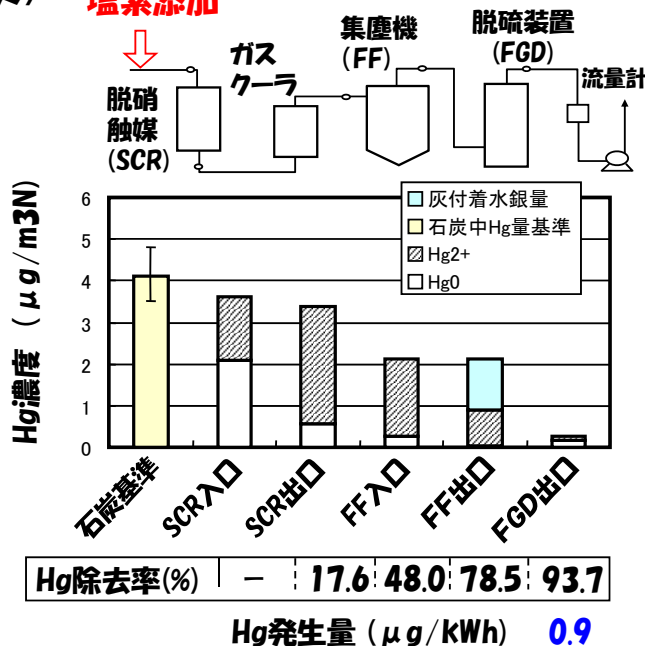
$$\frac{\text{FGD出口水銀量}}{\text{石炭中水銀量}} \times 100(\%)$$

$$\frac{\text{石炭中Hg濃度}(\mu\text{g/kg})}{\text{石炭中発熱量}(\text{kWh/kg}) \times \text{発電効率}(37\%)}$$

- ・石炭中の水銀濃度は、±10%程度のばらつきあり。
- ・排ガス中の塩素濃度が低いため、脱硝触媒部での水銀酸化率が低い。
- ・そのため、システム全体での水銀除去率は、83.7%で有り、Hg発生量は目標値をぎりぎり達成。
- ・安定に目標値を達成するためには、触媒部の水銀酸化率を向上する必要有り。

(コールバレー炭)

塩素添加

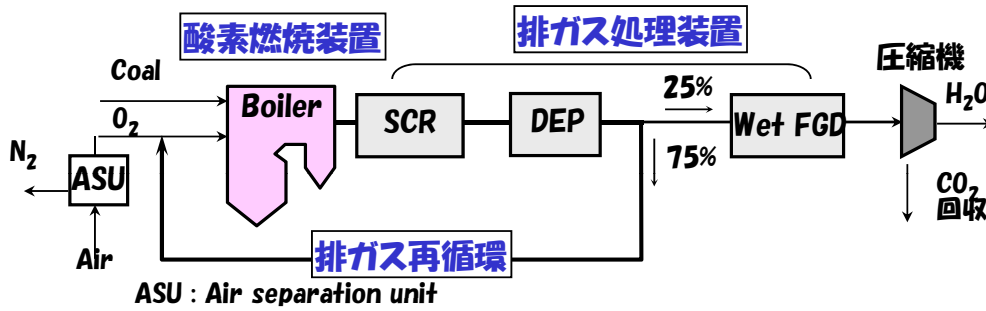


排ガス組成

H ₂ O	8.4 %
SO ₂	150 ppm
SO ₃	13 ppm
O ₂	3.0 %
HCl	120 ppm

- ・排ガス中への塩素添加により、脱硝触媒部の水銀酸化率が向上。
- ・酸化率向上により、システム全体でのHg除去率は93.7%まで向上し、Hg発生量も0.9μg/kWhと、目標値を達成。

酸素燃焼システムフロー



特徴

- ・空気の代わりに酸素を使用することで、排ガス中のCO₂濃度を90dry%以上に高め、直接圧縮、貯蔵する。
- ・酸素燃焼による火炉高温化を防止するため、燃焼排ガスをバーナ部に再循環する。
- ・CO₂圧縮機の腐食原因、漏洩時の人的被害の観点から、水銀除去が必要

排ガス組成(サケンベール炭)

		通常燃焼時	酸素燃焼時 (循環比:0.75)
ガス組成	水分濃度	8.1	29.6 %
	ダスト濃度	3.1	5.9 g/m ³ N
	SO ₂ 濃度	353	1453 ppm
	SO ₃ 濃度	8.6	70.8 ppm
	O ₂ 濃度	3.6	6.6 %
	HCl濃度	13.7	46.1 ppm

・酸素燃焼/排ガス循環運転により、水分、SO₂、SO₃、HCl濃度が高濃度化

通常燃焼時

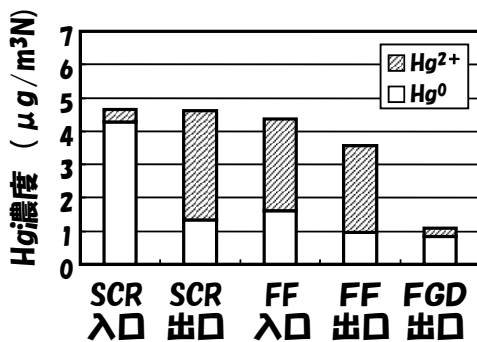


図 通常燃焼時における各機器における水銀挙動(サケンベール炭) 塩素濃度:13.7ppm

酸素燃焼時
(循環比:0.75)

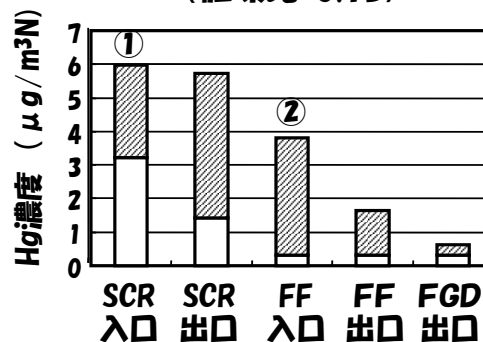
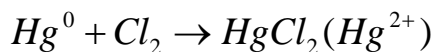


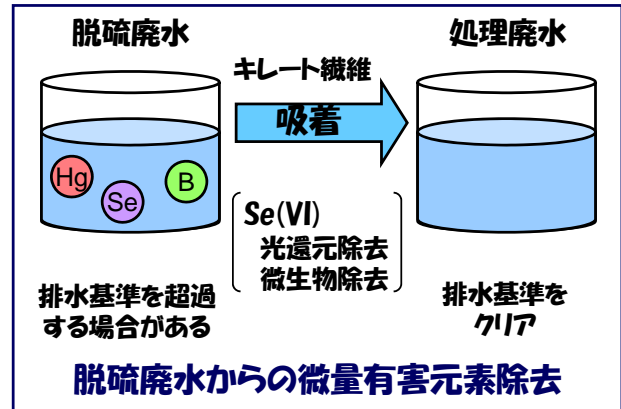
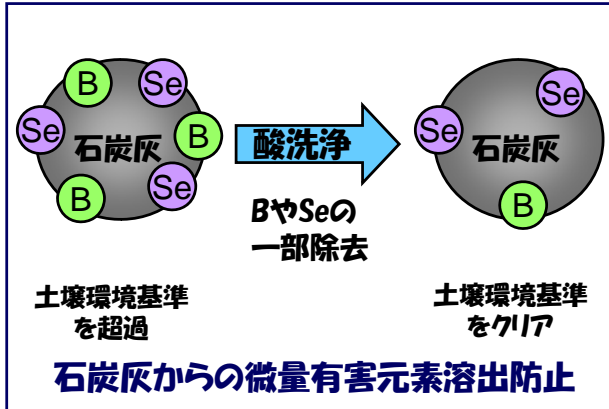
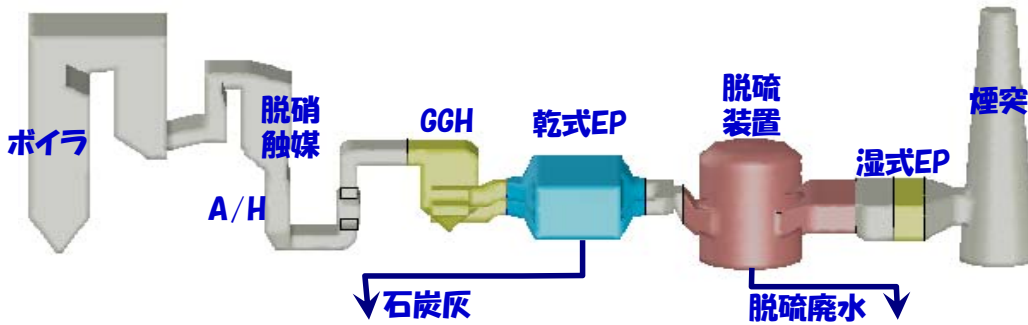
図 酸素燃焼時における各機器における水銀挙動(サケンベール炭) 塩素濃度:46.1ppm

・酸素燃焼時では、脱硝触媒(SCR)入口部(図①)及び集塵機(FF)入口部(図②)の水銀酸化率が增加。これは、排ガス中の塩素濃度が増加し、以下の水銀酸化反応が進行したためと考えられる。



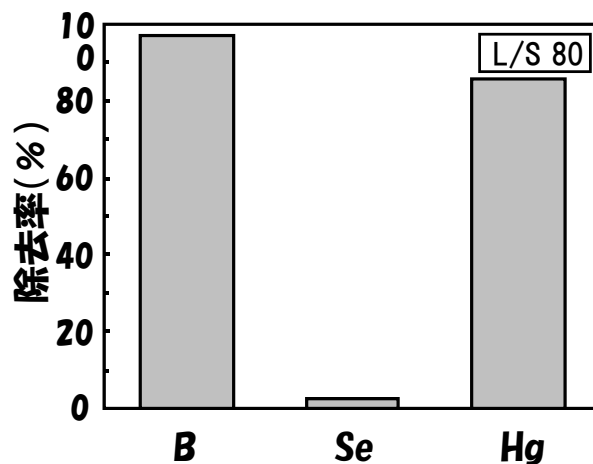
- ・集塵機(FF)、脱硫装置(FGD)における酸化水銀(Hg²⁺)の除去挙動は、空気燃焼と同じ。
- ・上記の理由により、酸素燃焼時は、通常燃焼時に比べ、高い水銀除去率となると考えられる。

石炭利用プロセスにおける微量成分排出に関する廃水処理技術の開発 (鹿児島大学)



脱硫廃水中の水銀等有害微量元素の分析と廃水処理技術の開発

- ・小型燃焼炉試験で得られた脱硫廃水を模擬した模擬廃水を用いた試験を実施。
- ・キレート繊維を用いることで、B、Hgを80%以上除去できることを確認。



- ・除去が困難なSe(VI)は、光触媒還元法により除去できることを確認。

石炭灰からの有害微量元素の溶出挙動解析

(1)石炭灰(小型燃焼炉灰など)からの溶出試験結果(環境庁告示46号)

・B, Seが土壤環境規準を超過。埋立基準は満足。

単位 : mg/L

溶出元素	A1-PR	A1-PA	A1-IL	A2-03	A2-04	土壤環境基準	埋立基準
As	N.D	0.007	N.D	N.D	N.D	0.01	0.3
B	1.3	96.2	73.3	161	82.6	1	
Cd	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.01	0.3
Cr	N.D	0.16	0.22	0.26	0.088	0.05(6価)	0.3(6価)
Hg	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0005	0.005
Pb	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.01	0.3
Se	N.D	0.004	0.1	0.004	0.005	0.01	0.3

(2)酸洗浄の効果

・0.1 M HClにより洗浄処理をした灰は、B, Seの溶出が大きく抑えられた。

特許出願状況

出願日	出願番号	名称
2009.02.02	P2009021630	石炭焚ボイラの排ガス処理装置

他5件出願準備中

社外発表等

日付	発表機関	タイトル
2009.4.23~24	MEC6(Mercury Emissions from coal, 6th International Experts Workshop)	Advanced AQCS for Controlling Mercury

今後の予定

	H19年度	H20年度	H21年度	H22年度	H23年度
ラボ試験	[準備]				
小型燃焼炉試験	[試験]		[準備]		
大型燃焼炉試験	[準備]			[試験]	
廃水処理技術の開発	[準備]				
					まとめ

成果の最終目標の達成可能性

研究課題	最終目標(平成23年度末)	達成見通し
水銀高度除去	排出量 $3\mu\text{g}/\text{kWh}$ を可能とする排煙処理システムの開発	小型燃焼炉を使用した試験で目標値を達成できる見通しを得ており、21~23年度の実機構成と同様の燃焼一貫設備試験により最終目標は達成可能と考えられる。

成果の意義

・石炭焚火力発電所から排出される水銀は、北米だけでなく、近年、エネルギー使用量が急増している中国、インド等においても、重要な問題となっており、これらの地域への技術転用可能なものである。

・CO₂削減技術の一つとして注目されている酸素燃焼石炭焚火力においても、CO₂圧縮機の腐食原因及び圧縮ガス漏洩時の人的被害の観点から、水銀除去が必要であり、本研究は、これら次世代火力システムにおいても重要となる。

(1) 成果の実用化可能性

- ・カナダ、米国等では発電所から排出される水銀量の規制強化が進んでおり、本研究の成果をPRすることで、実用化の可能性は高い。
- ・石炭焚火力の増設が急ピッチで進んでいる中国、インド等においても、本技術の転用が可能である。

(2) 事業化までのシナリオ

▲:基本原理確認 ●:基本技術確立

●:基本技術確立

	2007	2008	2009	2010	2011	2012 ~	2015 ~	2020近傍
高度除去技術 (通常燃焼)	ラボ、小型炉試験		▲	大型炉試験	●	実用化検討 →	事業化検討 →	高度除去の事業化
高度除去技術 (酸素燃焼)	ラボ、小型炉試験		▲	大型炉試験	●	実用化検討 →	事業化検討 →	事業化検討

(3) 波及効果

本研究は、石炭焚発電所から排出される石炭灰、脱硫石膏を利用する分野等に関連する。