

「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト/  
ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発/  
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/  
高度除去技術」

事業原簿 (公開版)

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境部
-----	--------------------------------

## —目次—

概要 .....	
プロジェクト用語集 .....	v
I. 事業の位置付け・必要性について	
1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性 .....	1
1.1 NEDOが関与することの意義 .....	1
1.2 実施の効果（費用対効果） .....	3
2. 事業の背景・目的・位置づけ .....	4
II. 研究開発マネジメントについて	
1. 事業の目標 .....	5
2. 事業の内容 .....	5
3. 情勢変化への対応 .....	9
4. 中間評価結果への対応 .....	9
5. 評価に関する事項 .....	12
III. 研究開発成果について	
1. 事業の概要 .....	15
2. 研究開発項目毎の成果 .....	21
IV. 実用化の見通しについて .....	51
V. 成果普及について .....	53
(添付資料)	
・イノベーションプログラム基本計画	
・プロジェクト基本計画	
・技術戦略マップ（分野別技術ロードマップ）	
・事前評価関連資料（事前評価書、パブリックコメント募集の結果）	

# 概要

		作成日	平成 23 年 8 月 10 日	
プログラム名	エネルギーイノベーションプログラム			
プロジェクト名	ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト ゼロエミッション石炭火力基盤技術 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 高度除去技術	プロジェクト番号	P07021	
担当推進部/ 担当者	環境部/矢内主任研究員、坂中主査			
0. 事業の概要	<p>我が国のクリーンコール技術の国際競争力強化を目指し、ゼロエミッション石炭火力の実現に向けた技術開発・調査研究を積極的に推進する必要がある。</p> <p>石炭を利用する際、NOx、SOx、煤塵、石炭灰、有害微量元素、地球温暖化ガスの排出抑制への対応が必要であり、これらの対策技術の開発は今後とも継続的に実施していく必要がある。本事業は平成 19～22 年度の委託研究として微量元素に着目し、排ガス中における水銀挙動を明らかにすることに取り組み、これを実施した。さらに、本研究により、目標値である水銀排出量 3 μg/kWh を達成するためのシステムとして、脱硝触媒(高水銀酸化型)と低温集塵器(90 )及び湿式脱硫装置を提案し、大型燃焼炉でカナダ炭 2 炭種、米国炭 1 炭種及び中国炭 1 炭種を用いた試験により、上記システムにより、目標値である大気への水銀排出量 3 μg/kWh を達成できることを確認した。</p>			
.事業の位置付け・必要性について	<p>温室効果ガスの大幅削減等、エネルギーに関わる環境問題へ積極的に取り組む必要があるという認識のもと、NEDO エネルギー分野戦略マップ 2009 に沿った技術開発の推進と総合資源エネルギー調査会鉱業分科会クリーンコール部会で示された Cool Gen 計画（世界的に需要が拡大する石炭クリーン利用に関する技術開発の強力な推進）の着実な進展を図ることが必要となっている。</p> <p>エネルギーイノベーションプログラムは、石油・天然ガス等の安定供給確保を目指し、その有効かつクリーンな利用を図ることを目的としている。また、石炭を環境に配慮して効率的に利用する技術である Clean Coal Technology (CCT)は、2006 年 5 月の「新・国家エネルギー戦略」において重要と位置付けられている。現在、世界をリードしている我が国の環境対策技術の優位性を保つとともに次世代の高効率利用技術の基盤となる技術シーズの発掘や、今後、世界的なエネルギー需要の増加に伴い良質の石炭資源の入手が徐々に難しくなることへの対応から、地球環境問題を考慮しながら石炭適用範囲を拡大する技術は我が国のエネルギー・セキュリティの観点からも重要となる技術である。</p> <p>本事業は、エネルギーイノベーションプログラムに位置づけられる石炭燃焼技術分野において、微量元素排出抑制に関し、海外との競争力強化を念頭に基礎的な技術開発を加速・推進することを目的として実施する。</p>			
.研究開発マネジメントについて				
事業の目標	ゼロエミッション石炭火力の実現のため、本研究では、石炭焚ボイラの排煙処理プロセスにおける水銀挙動を明確にし、大気への水銀放散を防止するための技術開発を早期に実現することを目的とする。			

事業項目	平成19年度				平成20年度				平成21年度				平成22年度									
	第1 四 半 期	第2 四 半 期	第3 四 半 期	第4 四 半 期	第1 四 半 期	第2 四 半 期	第3 四 半 期	第4 四 半 期	第1 四 半 期	第2 四 半 期	第3 四 半 期	第4 四 半 期	第1 四 半 期	第2 四 半 期	第3 四 半 期	第4 四 半 期						
事業の計画内容	<p>①ラボ試験</p> <p>a. 水銀酸化触媒の評価</p> <p>b. 排ガス中 Hg の灰付着特性評価</p> <p>c. 脱硫吸収液への Hg 吸収特性評価</p> <p>d. 酸素燃焼時における Hg 除去挙動の検討</p> <p>②小型炉燃焼炉試験</p> <p>a. 3 炭種での実ガス試験</p> <p>b. 水銀酸化触媒の評価</p> <p>c. 集塵装置での Hg 除去評価</p> <p>d. 脱硫装置での Hg 除去評価</p> <p>e. 酸素燃焼時の評価</p> <p>f. 最適除去システムの選定</p> <p>③大型燃焼・排煙処理装置</p> <p>a. 実ガス試験</p> <p>b. 水銀酸化特性評価</p> <p>c. 集塵機での Hg 除去評価</p> <p>d. 脱硫装置での Hg 除去評価</p> <p>e. 酸素燃焼改造及び評価</p> <p>④シミュレーションツールの開発</p> <p>a. 水銀除去モデルの作成</p> <p>b. モデルの検証及び精度向上</p> <p>⑤廃水処理技術の開発 (再委託先：鹿児島大)</p> <p>a. 液中分析, 廃水処理方法の基礎的検討</p> <p>b. 灰からの溶出挙動解析, 廃水処理技術の開発</p> <p>c. 燃焼炉システムへの適用</p> <p>⑥B, Se の分配挙動解明 (再委託先：秋田大学)</p> <p>a. 燃焼時放出挙動解明</p> <p>b. 灰への付着等挙動解明</p> <p>⑦動向調査</p>																					
開発予算 (会計・勘定別に事業費の実績額を記載) (単位：百万円)	会計・勘定		H19年度				H20年度				H21年度				H22年度				合計金額			
	一般会計		0				0				0				0							
	特別会計(需給)		43				106				370				228				747			
	予算額		43				106				370				228				747			
開発体制	経産省担当原課		資源エネルギー庁 資源・燃料部 石炭課																			
	プロジェクトリーダー		鹿児島大学 大木 章 教授																			
	委託先		バブコック日立株式会社 (再委託：鹿児島大学、秋田大学)																			
情勢変化への対応	<p>(1) 国連環境計画に関連して 国連環境計画(UNEP)「水銀排出の抑制や輸出入の規制条約」(平成21年2月20日)の規制をするための条約を制定することが2009年2月20日決定。 ・国連環境計画(UNEP)の管理理事会(約150カ国が参加ナイロビ)で、2013年の調印をめざして交渉を始めることで合意。 ・中国、インドも水銀に対象を絞った条約の制定に向けた委員会設置を受入。</p> <p>(2) 基本計画の変更</p>																					

「研究開発項目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」に「(3) 石炭多消費国向け除去技術の開発」を追加」(平成 21 年 7 月)  
 ・国連環境計画 (UNEP) において、排出の抑制や輸出入の規制を目的とした条約制定の決定や 2013 年の調印を目指した交渉が始まるなど排出抑制に対する国際的な枠組みへの対応を視野に設定した。(平成 21 年度補正予算による)

(3)米国環境庁 (U.S.EPA) 規制への対応  
 2011 年 3 月に米国環境庁 (U.S.EPA) より National Emission Standard for Hazardous Air Pollutants(NESHAP)が提案され 2011 年 11 月に石炭火力発電所の排出規制が強化される見込みであり、水銀の新設瀝青炭焼き規制値は 3.6 μg/kWh となる。ただし本事業の目標値は本値より厳しい 3.0 μg/kWh に設定しているため事業目標の変更対応は行わない。

本研究では、まず、平成 19 年度に燃焼排ガスを模擬したラボ試験により脱硝触媒部における水銀酸化特性、石炭燃焼灰への灰付着特性及び脱硫液への水銀の吸着特性を把握した。  
 つぎに、平成 20 年度は当社にて保有している小型燃焼炉(石炭量 40kg/h)の排ガスの一部を小型排ガス処理装置に供給し、各機器における水銀形態の変化及び水銀除去特性を確認した。また、試験結果に基づき、目標値を達成するための機器構成として、酸化状水銀への反応を促進する脱硝触媒と排ガス温度を 90℃まで下げる集塵器と湿式脱硫装置の組み合わせを提案した。  
 さらに、平成 21,22 年度は当社にて保有している脱硝触媒、集塵器、湿式脱硫装置を有する大型燃焼装置(120kg/h)を用いて各機器の水銀挙動を評価するとともに、20 年度に提案したシステムの評価を行い、カナダ炭だけでなく、水銀含有量が多い中国炭や、水銀付着の障害となる高S炭においても水銀排出量为目标値である 3 μg/kWh 以下にできることが確認できた。  
 また、集塵器で灰に付着させて捕集した水銀やホウ素、セレン等微量成分の溶出特性や脱硫液で捕集したこれらの微量成分の除去技術についても同時に検討した。(再委託先：鹿児島大学)  
 さらに、排ガス中のホウ素、セレンの挙動については、平成 21 年度に実施した中間評価でのコメントを反映し、標準化グループで規定した測定方法に基づき、大型燃焼炉での測定を実施し、その挙動を評価した。また、電気炉を用いた基礎試験により、集塵器及び脱硫装置の運転条件がホウ素、セレンの除去特性に及ぼす影響について評価した。(再委託先：秋田大学)

. 研究開発成果について

目 標	試験内容 (年度)	項目	達成状況	評価
水銀排出量 3 μg/kWh	19~22年度	水銀除去システムの選定	ラボ試験、小型炉試験により、高効率除去に必要なシステム構成(脱硝触媒+集塵器+脱硫装置)を選定。 大型燃焼炉試験により、上記システム評価を実施し、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 <sub>2</sub> 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	○
		システムの評価	目標値を達成できる構成を提案	○

目 標	試験内容 (年度)	項目	達成状況	評価
	大型燃焼炉 (21~22年度)	炭種の評価	カナダ炭及び中国炭を含む4炭種で評価試験を実施	○
		触媒部酸化特性評価	HCl, SO <sub>2</sub> 等の影響評価, 水銀酸化促進剤の効果確認	○
		灰付着特性評価	温度, 灰の比表面積等の影響評価	○
		脱硝液吸収特性評価	L/G, pH等の影響及び再放出防止法検討	○
		排ガス中B,Se挙動評価	B,Se測定法を確認し, 集塵部及び脱硝部への分配特性を評価	○
		酸素燃焼時の評価	各機器の特性評価	○
		システム評価	選定システム(脱硝触媒+集塵器+脱硝装置)により, 目標値3μg/KW達成を確認	○
		数値解析によるシミュレーションツールの解析	各機器におけるHg挙動の基礎式を作成し, 大型燃焼炉結果を用いて精度評価	○
	廃水処理技術 (19~22年度)	脱硝廃水中の有害元素除去技術	キレート樹脂により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	○
排ガス中B,Seの挙動解明 (22年度)	基礎試験によるB,Seの配分特性評価	基礎試験により, 石炭燃焼時のB,Se放出挙動及び灰粒子への付着特性評価	○	
発表等	査読付き論文(海外)4件、口頭発表24件(国内13件、海外11件)			
特許	出願済7件			
.実用化の見通しについて	<p>カナダや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いる。当社では、アメリカ等での本研究成果の社外発表によるPRや、日立グループ会社であるHitachi Power America Ltd.を通じて、北米市場を中心とした発電所への微量成分除去技術のPRを進めており、実用化の可能性は高い。</p> <p>また、中国では石炭燃焼火力発電所の増設が急ピッチで進んでおり、近年はSO<sub>2</sub>やNO<sub>x</sub>除去だけでなく、Hg等の微量元素の放出抑制についても注目されるようになってきている。当社は、中国をはじめとする東アジア地区においても、本研究の成果を含めてPRを実施しており、本技術の転用が可能である。</p>			
.評価に関する事項	事前評価	平成19年度実施 担当部 環境技術開発部		
	中間評価以降	平成21年度 中間評価実施 平成23年度 事業終了後、事後評価実施予定		
.基本計画に関する事項	作成時期	平成19年3月 作成		
	変更履歴	<p>平成20年3月：別紙研究開発項目及びの達成目標の時期に誤記があったため改訂</p> <p>平成20年7月：イノベーションプログラム基本計画の制定により、「(1)研究開発の目的」の記載を改訂</p> <p>平成21年7月：別紙研究開発項目の研究開発の具体的内容に(3)を追加。合わせて、達成目標を設定。</p>		

## プロジェクト用語集

A/H	Air Heater (Air Preheater) 空気予熱器
BUF	Boost Up Fan 昇圧ファン
EP	Electrostatic Precipitator 電気集塵器
FDF	Forced Draft Fan 押込通風ファン
FF	Fabric Filter ろ布
FGD	Flue Gas Desulfurization 排煙脱硫
GGH	Gas-Gas Heater (Gas-Gas Heat Exchanger) ガス-ガスヒータ
GRF	Gas Recirculation Fan 排ガス再循環ファン
Hg <sup>0</sup>	金属状 (0 価) 水銀
Hg <sup>2+</sup>	酸化状 (2 価) 水銀
Hg <sup>2+(g)</sup>	ガス状酸化水銀
Hg <sup>2+(p)</sup>	粒子状酸化水銀
IDF	Induced Draft Fan 誘引通風ファン
L/G	Liquid/Gas 脱硫吸収液/ガス比
PAF	Primary Air Fan 1次空気ファン
SCR	Selective Catalytic Reduction 選択的触媒還元
TMT	Trimercaptotriazine トリメルカプトトリアジン (重金属吸着剤の一種)

## プロジェクト体系の変遷

2009年に行われた「戦略的石炭ガス化・燃焼技術開発（STEP-CCT）」の中間評価時の事業原簿に対し、「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト/ゼロエミッション石炭火力基盤技術/石炭利用プロセスにおける微量成分の環境低減手法の開発」の一部を改定した。

なお、現在「戦略的石炭ガス化・燃焼技術開発（STEP-CCT）」の名称はなくなり、新設の「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト」のなかに、「革新的ゼロエミッション石炭ガス化発電プロジェクト」及び「クリーン・コール・テクノロジー推進事業」とともに、「石炭利用プロセスにおける微量成分の環境低減手法の開発」が2010年3月統合された。したがって、現在の事業名は「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト/ゼロエミッション石炭火力基盤技術/石炭利用プロセスにおける微量成分の環境低減手法の開発/高度除去技術」となっている。



# I. 事業の位置付け・必要性について

## 1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性

### 1.1 NEDOが関与することの意義

エネルギーイノベーションプログラムは、石油・天然ガス等の安定供給確保を目指し、その有効かつクリーンな利用を図ることを目的としている。また、石炭を環境に配慮して効率的に利用する技術である Clean Coal Technology (CCT)は、2006年5月の「新・国家エネルギー戦略」において重要項目として位置付けられている。

現在、世界をリードしている我が国の環境対策技術の優位性を保つとともに次世代の高効率利用技術の基盤となる技術シーズの発掘や、今後の世界的なエネルギー需要の増加、すなわち中国・インドで見られる急速な経済成長に伴う良質の石炭資源の入手難への対応、地球環境問題を考慮しながら石炭適用範囲を拡大する技術は我が国のエネルギー・セキュリティの観点からも重要となる技術である。

本事業は、エネルギーイノベーションプログラムに位置づけられる石炭燃焼技術分野において、微量元素排出抑制に関し、海外との競争力強化を念頭に基礎的な技術開発を加速・推進することを目的として実施する。

一般的にこのような、中長期的視点に立ったエネルギー戦略は、公益性高く、社会的な必要性は大きいだが、実用化に向けては多大な技術開発資金と開発期間を要するため、費用回収の面から民間企業で実施することが現実的に難しく、NEDOの研究開発のマネジメント（体制、交付金など）の下で行われることが望ましい。

このように、NEDOには我が国のクリーンコール技術の国際競争力強化し、ゼロエミッション石炭火力の実現に向けた技術開発・調査研究を積極的に推進する使命がある。



図 I - 1 CCT 推進の目的と技術背景

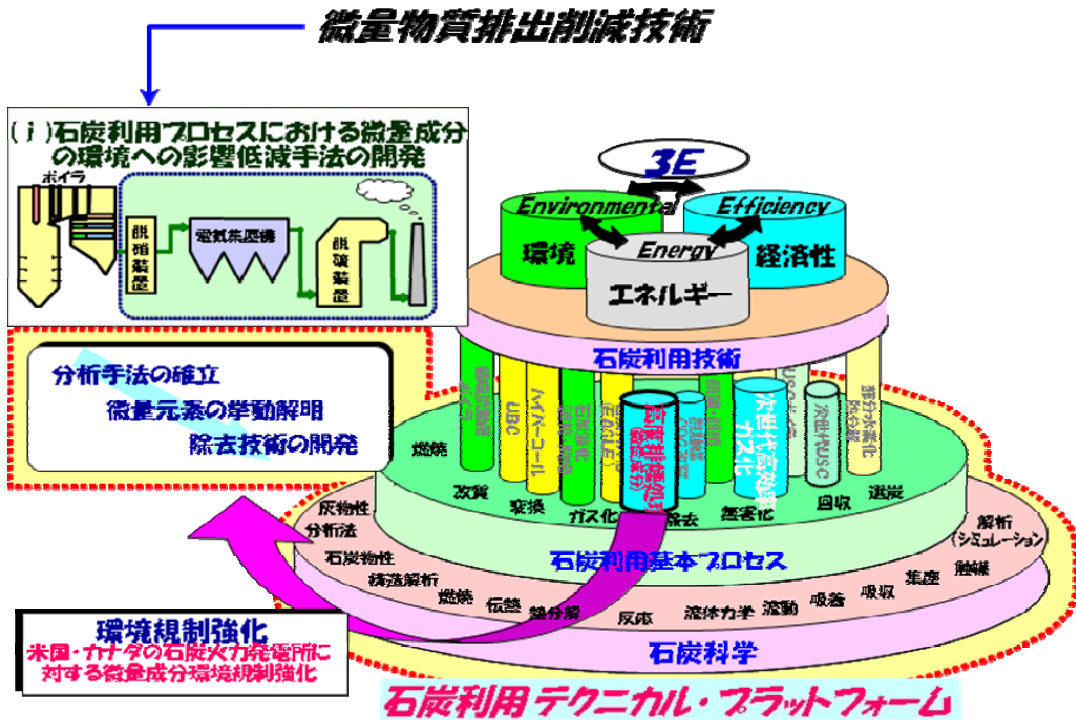


図 I -2 本プロジェクトの CCT 中の位置付け



図 I -3 本事業のプロジェクトの中の位置付け

## 1.2 実施の効果（費用対効果）

各国の排ガス規制状況、石炭火力発電所の現状、予測される将来動向に対し、本事業究の成果は以下のように適用できると考えられる。

### 【カナダ】

カナダでは CANADA-WIDE STANDARDS により、新設石炭焚発電ユニットの排ガス中水銀量を世界で最も厳しい  $3 \mu\text{g}/\text{kWh}$  に規制することを検討している。本研究の水銀除去の目標値はこれに合わせて設定しており、本目標をクリアする技術を確立した。

### 【米国】

2011年3月に環境庁（U.S. EPA）より National Emission Standard for Hazardous Air Pollutants (NESHAP) が提案され、2011年11月に石炭火力発電所の排出規制が強化される見込みである。微量成分も重要な規制対象となっており、水銀規制値は新設瀝青炭焚きの場合  $3.6 \mu\text{g}/\text{kWh}$  と厳しい。

米国には、石炭焚火力発電ユニットが約 1,300 基あり、発電量は 305GW に相当する。ほとんどのユニットは集塵装置を備えているが、脱硫装置は発電量として約 1/3 にしか設置されていない。従来の Hg 低減方法としては、活性炭などの吸着材を集塵装置（ESP あるいは FF）の前で排ガス中に供給し、吸着除去する方法が主流である。今後、発電量として約 1/3（主に東部地域）に対しては、NOx 低減のために脱硝触媒（SCR）が設置される見込みであることから、本研究で使用した脱硝触媒と、集塵装置、脱硫装置を組み合わせた水銀除去システムの需要は高まると予想される。

### 【中国、インド等の新興国】

石炭焚火力発電所が急ピッチで増加している。これらの国における環境対策としては、まず脱硝、脱硫が優先されるが、その延長線上で微量成分除去の要求が出てくるのは必至である。その場合、現地の石炭の中には、微量成分含有量が高いものも少なくないため、高い除去性能が必要になると予想される。こうした各国の石炭火力プラントに対し、本研究の成果である高度除去技術を適用することにより、世界規模でよりクリーンなエネルギー供給に貢献することができる。

## ⑤「化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用」に寄与する技術の技術ロードマップ(7/13)

No.	エネルギー技術 個別技術	2010	2015	2020	2025	2030～
5616D	61.石炭火力発電					
	微量物質排出削減技術					
				微量物質挙動把握 微量物質計測技術		微量物質捕集技術

図 I -4 技術戦略マップ 2009における位置付け



## 2. 事業の背景・目的・位置づけ

現在、世界をリードしている我が国の石炭利用に関する環境対策技術の優位性を引き続き保つとともに、次世代の高効率利用技術の基盤となる技術シーズの発掘や、今後、世界的なエネルギー需要の増加に伴い良質・低価格の石炭資源の入手が徐々に難しくなることへの対応から、地球環境問題を考慮しながら石炭の適用出来る範囲を拡大する技術は我が国のエネルギー・セキュリティの観点からも重要となる技術である。

そこで、世界をリードする次世代の CCT の開発のために、中核となるガス化技術および燃焼技術の戦略的開発を目的に、「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」について、将来の環境対策を考慮した微量成分の分析法や挙動の解明、カナダ・米国で打ち出された微粉炭火力での微量成分排出規制に対応するための対策技術を開発する。またそれによって我が国の環境対策技術における世界トップの地位を維持する。

### ・研究開発項目「石炭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」

本事業の事前調査として、平成 17 年度に CCT 推進事業「石炭利用プロセスにおける微量成分に関するアジアを中心とする動向調査」および平成 18 年度「石炭利用プロセスにおける環境への影響低減手法の調査（挙動解明に係る調査／計測・分析手法に係る調査／高度除去技術に係る調査）」を実施した。事前調査により、実施内容および目標の設定を行った。

### 【事前調査】

#### 平成 17 年度：CCT 推進事業

#### 「石炭利用プロセスにおける微量成分に関するアジアを中心とする動向調査」

#### 平成 18 年度：石炭利用プロセスにおける環境への影響低減手法の調査

#### 挙動解明に係る調査／計測・分析手法に係る調査／高度除去技術に係る調査

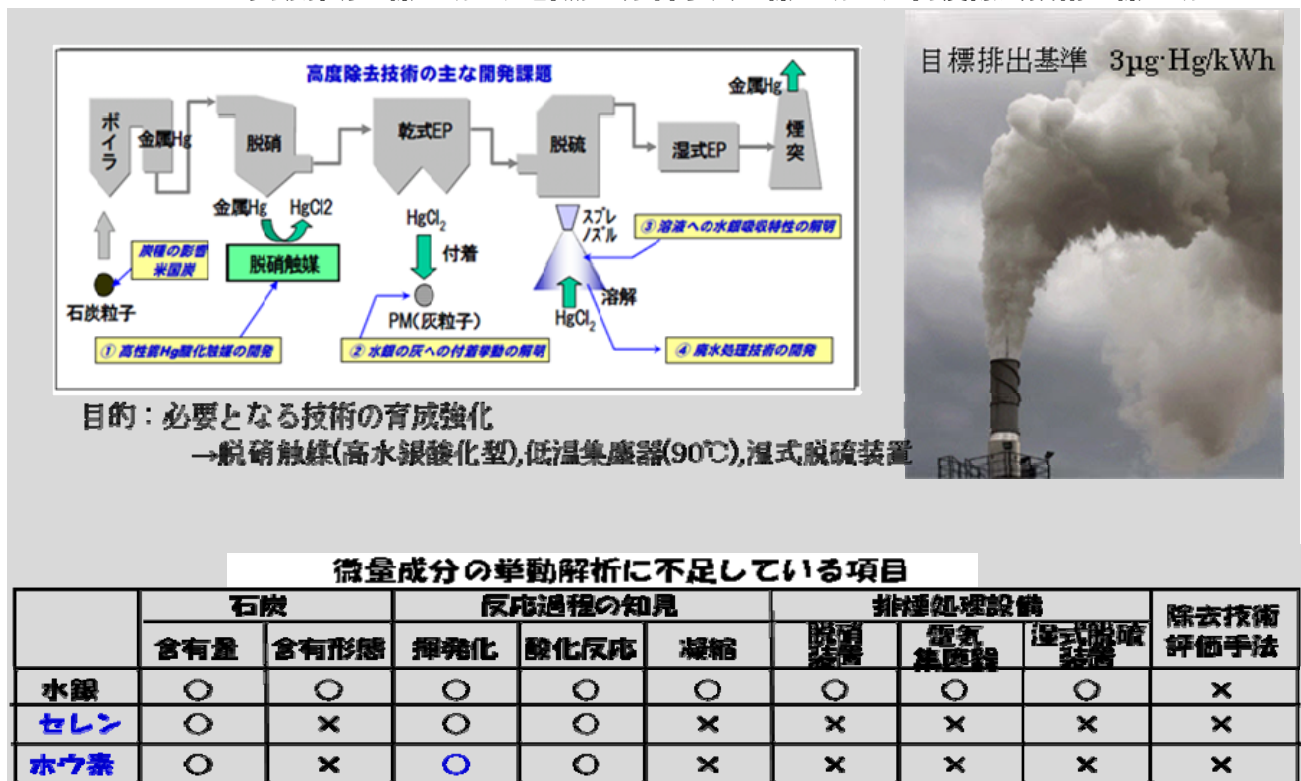


図 I -5 事業の実施項目と目的

## II. 研究開発マネジメントについて

### 1. 事業の目標

石炭利用技術分野において、我が国の石炭利用分野における国際競争力強化のために基礎的な技術開発を実施し、環境への対応、効率向上、エネルギー・セキュリティに寄与することを目標とする。

エネルギーイノベーションプログラムにおいて、エネルギーの安定供給を確保し、環境問題への対応を図るため、石炭の利用に係わる環境負荷の低減に資する技術開発を推進するとしている。また、石炭を環境に配慮して効率的に利用する技術である Clean Coal Technology (CCT)は、2006年5月の「新・国家エネルギー戦略」において重要と位置付けられている。現在、世界をリードしている我が国の環境対策技術の優位性を保つとともに次世代の高効率利用技術の基盤となる技術シーズの発掘や、今後、世界的なエネルギー需要の増加に伴い良質の石炭資源の入手が徐々に難しくなることへの対応から、地球環境問題を考慮しながら石炭適用範囲を拡大する技術は我が国のエネルギー・セキュリティの観点からも重要となる技術である。

そこで、世界をリードする次世代の CCT の開発のために、中核となる燃焼技術の戦略的開発を目的に、「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」について、将来の環境対策を考慮した微量成分の分析法や挙動の解明、カナダ・米国で打ち出された微粉炭火力での微量成分排出規制に対応するための対策技術を開発することで環境対策技術の世界トップの地位を維持する。

研究開発目標を次のように設定する。

[中間目標 (平成20年度)]

石炭火力発電設備の煙突出口濃度  $3 \mu\text{g-Hg/kWh}$  に向けた除去システムの選定

[最終目標 (平成22年度)]

目標値 : 石炭火力発電設備の煙突出口濃度  $3 \mu\text{g-Hg/kWh}$

設定根拠 : カナダの石炭火力発電所向け基準(世界的に最も厳しい排出基準)への対応技術を開発しておく必要性から設定。

### 2. 事業の計画内容

#### 2.1 研究開発の内容

##### ・研究開発項目「石炭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」

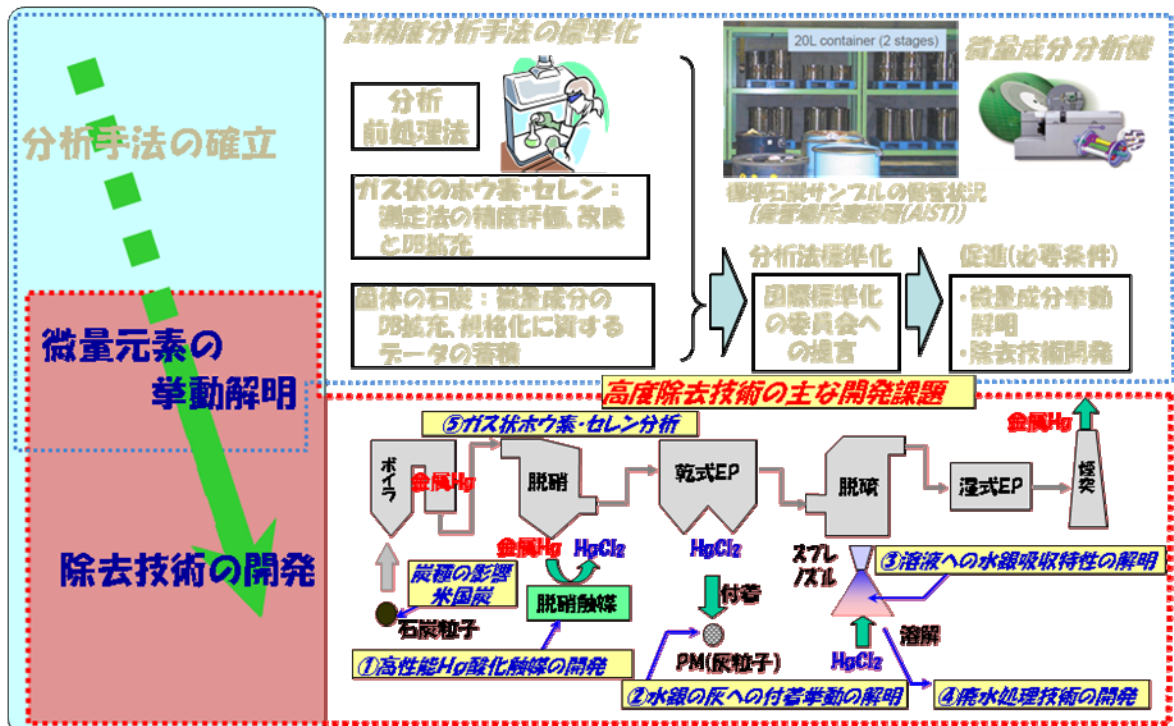
##### (1) 高度除去技術

本事業は平成 19～22 年度の委託研究として微量元素に着目し、排ガス中における水銀挙動を明らかにする。

本研究により、世界的に最も厳しい排出基準である水銀排出量  $3 \mu\text{g-Hg/kWh}$  を達成するため、各種調査を踏まえて、ラボ試験、小型炉燃焼試験などで炭種・運用条件等の影響に関する試験などを行い、大型燃焼炉や排煙処理試験装置等における除去方式の選定や操作条件などの検討を行う。

システムとして、脱硝触媒(高水銀酸化型)と低温集塵器(90%)及び湿式脱硫装置を提案し、大型燃焼炉でカナダ炭 2 炭種、米国炭 1 炭種及び中国炭 1 炭種を用いた試験により、上記システムにより、目標値である大気への水銀排出量  $3 \mu\text{g/kWh}$  を達成できる高度微量成分除去技術を開発する。

研究開発内容の概要を図Ⅱ-1に、また研究開発予算を図Ⅱ-2に示す。図Ⅱ-3 研究開発のスケジュールと実施内容



図Ⅱ-1 高度除去技術開発の概要

**【研究開発予算】**

(金額:百万円)

	平成19年度	平成20年度	平成21年度	平成22年度	合計
高度除去技術	43	106	370 (うち補正予算: 337)	228	747

**【補正予算】**

**国連環境計画(UNEP)**

・国境を越えた汚染の広がり懸念される水銀について排出の抑制や輸出入の規制をするための条約を制定することが2009年2月20日に決定。

平成21年度の予算に以下の新たな必要予算を追加し、大型燃焼試験の平成22年度実施分を前倒した。さらに燃焼試験において中国炭についても追加実施した。

- 1) 大型燃焼試験の前倒し……237百万円
- 2) 中国炭の燃焼試験追加……100百万円(情勢変化への対応)

図Ⅱ-2 研究開発予算

事業項目	平成 19 年度				平成 20 年度				平成 21 年度				平成 22 年度			
	第 1 四半期	第 2 四半期	第 3 四半期	第 4 四半期	第 1 四半期	第 2 四半期	第 3 四半期	第 4 四半期	第 1 四半期	第 2 四半期	第 3 四半期	第 4 四半期	第 1 四半期	第 2 四半期	第 3 四半期	第 4 四半期
①ラボ試験																
a. 水銀酸化触媒の評価			■	■												
b. 排ガス中 Hg の灰付着特性評価			■	■												
c. 脱硫吸収液への Hg 吸収特性評価			■	■												
d. 酸素燃焼時における Hg 除去挙動の検討			■	■												
②小型炉燃焼炉試験																
a. 3 炭種での実ガス試験				■	■	■	■	■	■							
b. 水銀酸化触媒の評価				■	■	■	■	■	■							
c. 集塵装置での Hg 除去評価				■	■	■	■	■	■							
d. 脱硫装置での Hg 除去評価				■	■	■	■	■	■							
e. 酸素燃焼時の評価				■	■	■	■	■	■							
f. 最適除去システムの選定							■	■	■							
③大型燃焼・排煙処理装置																
a. 実ガス試験												■	■	■	■	■
b. 水銀酸化特性評価												■	■	■	■	■
c. 集塵機での Hg 除去評価												■	■	■	■	■
d. 脱硫装置での Hg 除去評価												■	■	■	■	■
e. 酸素燃焼改造及び評価												■	■	■	■	■
④シミュレーションツールの開発																
a. 水銀除去モデルの作成			■	■												
b. モデルの検証及び精度向上					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
⑤廃水処理技術の開発 (再委託先：鹿児島大)																
a. 液中分析、廃水処理方法の基礎的検討					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
b. 灰からの溶出挙動解析、廃水処理技術の開発					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
c. 燃焼炉システムへの適用									■	■	■	■	■	■	■	■
⑥B, Se の分配挙動解明 (再委託先：秋田大学)																
a. 燃焼時放出挙動解明															■	■
b. 灰への付着等挙動解明															■	■
⑦動向調査																

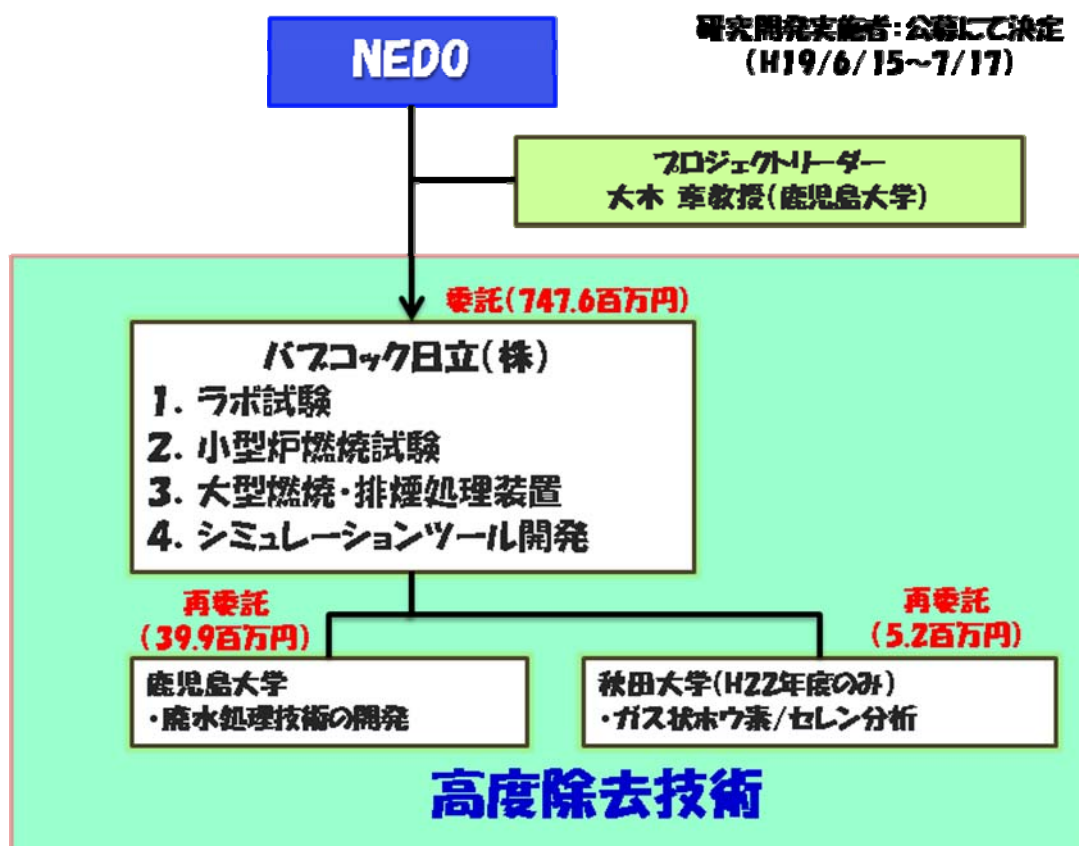
図 II -3 研究開発のスケジュールと実施内容

## 2.2 研究開発の実施体制

本事業は、NEDO が単独ないし複数の企業、大学等の研究機関（原則、国内に研究開発拠点を有していること。ただし、国外企業の特別の研究開発能力、研究施設等の活用あるいは国際標準獲得の観点から国外企業との連携が必要な部分はこの限りではない。）から、公募によって事業実施者を選定し実施する。事業実施にあたり、事業項目②の研究開発項目(1)ア)、研究開発項目(2)及び(3)は実用化まで長時間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いにノウハウを持ちより協調して実施する事業であり、委託事業として実施する。また事業項目①、③についても委託により実施する。事業項目②の研究開発項目(1)イ)、事業項目④及び⑤については、NEDO が実施先と共同研究契約を締結し、共同研究（NEDO 負担 2/3）により実施する。

NEDO は、事業に参加する各事業グループの有する研究開発ポテンシャルを検討し、これを最大限活用することにより効率的かつ効果的な研究開発の推進を図る観点から、各事業の実

施先決定後に必要に応じて研究開発責任者（プロジェクトリーダー）を指名し、その下で運営管理を実施する。



図Ⅱ-4 実施体制図

## 2.3 研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、経済産業省及びプロジェクトリーダーと密接な関係を維持しつつ、本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じて、NEDO技術開発機構に設置する委員会及び技術検討会等、外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、四半期に一回程度プロジェクトの進捗について報告を受けること等を行う。



### 3. 情勢変化への対応

#### (1) 国連環境計画に関連して

国連環境計画(UNEP)「水銀排出の抑制や輸出入の規制条約」(平成 21 年 2 月 20 日)の規制をするための条約を制定することが 2009 年 2 月 20 日決定。

- ・国連環境計画(UNEP)の管理理事会(約 150 カ国が参加ナイロビ)で、2013 年の調印をめざして交渉を始めることで合意。
- ・中国、インドも水銀を対象を絞った条約の制定に向けた委員会設置を受入。

#### (2) 米国環境庁 (U.S.EPA) 規制への対応

2011 年 3 月に米国環境庁 (U.S.EPA) より National Emission Standard for Hazardous Air Pollutants(NESHAP)が提案され 2011 年 11 月に石炭火力発電所の排出規制が強化される見込みであり、水銀の新設瀝青炭焼き規制値は  $3.6 \mu\text{g}/\text{kWh}$  となる。ただし本事業の目標値は本値より厳しい  $3.0 \mu\text{g}/\text{kWh}$  に設定しているため事業目標の変更対応は行わない。

### 4. 中間評価結果への対応

#### <成果に関する評価 実用化の見通しに関する評価 今後に対する提言>

ラボ試験、小型炉試験の結果から、中間目標には到達している。また、現時点では、北米だけであるが、今後、火力発電所から排出される水銀量の規制強化が世界に拡大する可能性がある課題を取り上げ、先取りして解決していることは評価できる。さらに、実用化イメージ・出口イメージも明確になっているので成果の実用化の可能性は有るといえる。

一方、実験データが少なく、炭種や反応条件の影響まで十分に明らかにされていない。今後は、種々の炭種における、プロセスでの Hg、B、Se の分配挙動や、脱硝触媒の改良等を研究課題とした、定量的な実証試験の実施が望まれる。これが、企業単独開発ではノウハウなどの問題で困難であるのであれば、大学などに委託して、学術的にそのメカニズムを明らかにして頂きたい。

なお、本テーマは単独企業での事業体制(廃水処理は大学への再委託)となっているが、同業他社を含めた成果の受取手に対して、適切に成果を普及させることができるか疑問である。プロジェクトリーダーを中心に成果を普及させる方法を検討し、成果物の積極的な公開に留意されたい。

また、「脱硝触媒ありき」の考え方で良いのか疑問である。適用対象ボイラの仕様、運用条件等を踏まえたシステムのあり方を考慮して頂きたい。

さらに、排煙中にはガス状と灰粒子に付着した水銀があると考えられる。「排煙中濃度」といった指標だけでなく、その存在状態、割合を把握して頂きたい。

特に、サブミクロン粒子(吸着面積大)への付着による濃縮効果に留意する必要があるか、検討して頂きたい。

#### <肯定的意見>

○中間目標は達成。ただし、今後へ向けての問題点も認められる。

○現時点では、北米だけであるが、今後、火力発電所から排出される水銀量の規制強化が世界に拡大する可能性がある。技術的解決策を他国に先んじて確立しておくことは、産業面でも国際貢

献の面でも重要と考える。

○ラボ試験、小型燃焼炉、大型燃焼炉が準備され、Hg の挙動の全体像が明らかにされると期待される。

○現在の国内で利用されている石炭 'Sakamoto' ではほとんど問題にならないレベルかもしれないが、水銀含有量の多い石炭を利用している環境規制が厳しい地域向けの技術開発を小型炉と大型炉で実施して、技術的な確立を図ることは重要な課題として評価できる。原理的には既知の技術であるものの、小型炉にて水銀除去の操作因子を実証する中間目標も達成していると思われる。

○ラボ試験および小型燃焼炉試験における成果は目標値をクリアしていると判断される。微粉炭燃焼ボイラからの水銀排出量  $3 \mu\text{g} / \text{kWh}$  を目標にした課題とその解決の道筋が明確に示されている。

○今後顕在化する可能性のある課題を取り上げ、先取りして解決していることは評価できる。

○ラボ試験、小型炉試験の結果から、中間目標には到達していると考えられる。世界的にも厳しいカナダの排出基準  $3 \mu\text{g} / \text{KWh}$  をクリアするような結果が得られている。手法等の成果には汎用性もあり、他国での転用の可能性は有るといえる。実用化イメージ・出口イメージも明確になっているので成果の実用化の可能性は有るといえる。今後実施予定の大型試験における成果が待たれる。

#### <問題点・改善すべき点>

●特許の関係かも知れないが、学術論文、国内外の学会での発表が少ないように思える。

●実験データが少なく、炭種や反応条件の影響まで十分に明らかにされていない。B や Se についても、プロセスのどこに濃縮されるのか分配挙動を明らかにする必要がある。もし脱硫排水に濃縮され排ガスから放出されない（これも 100% と言えるか）から問題としないとするならば、今回この両元素を何故取り上げたのか疑問になる。

●ラボ試験結果からは、硫黄分の多い石炭燃焼を想定して、酸露点以上で集塵操作を実施すると灰への水銀付着がほとんどなく、フライアッシュ中への固定化効果はほとんど期待できないことになる。これに対して石灰吹き込み等を併用した低温度化が提案されているが、これについての定量的な実証試験も実施し、石炭の性状に応じた操作指針の確立が求められる。また、ホウ素、セレンの微量成分について、「①微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積」で提案されたサンプリング法の実証試験を大型炉で実施することも望まれる。

●水銀排出量  $3 \mu\text{g} / \text{kWh}$  を達成するために既存設備の操作条件の変更（最適化）のみで達成できるのであれば、単なる試験（社内ノウハウの蓄積）であり、「戦略的炭ガス化・燃焼技術開発」という看板にそぐわず、また「成果に汎用性がある」、「成果は他の競合技術と比較して優位性がある」など、国民の税金を使って実施する研究開発と判断しにくい部分がある。

実施者側からの「排煙システム全体の運用により目標を達成するための技術開発もソフト面での開発であり、最終的には、実機において、保証値（規制値）をクリアできる技術開発と考えている。」との見解自体は、十分に理解できる。

しかしながら、平成 21 年度から実施する大型燃焼炉試験装置を使用した試験において、ソフト面での開発は社内ノウハウの蓄積になりがちで非公開となり、同業他社を含めた成果の受取手に

対して、適切に成果を普及させることができるか疑問である。プロジェクトマネージを中心に成果を普及させる方法を事前に打ち合わせ、成果物の積極的な公開に留意されたい。

●「脱硝触媒ありき」の考え方で良いのか疑問である。適用対象ボイラの仕様、運用条件等を踏まえたシステムのあり方を考慮すべきではないか。

●優位性を確立するには時間が重要である。実用化の時期は 2015 年近辺が想定されているが、極力前倒しで実用化されたい。

### <今後に対する提言>

・脱硝触媒の有無、E P 灰洗浄の実用性、塩素添加による悪影響の有無・程度等を考慮した上で、今後の研究開発を遂行、展開してほしい。さらに、排煙中の水銀濃度を抑えるという観点だけでは不十分であり、E P 灰、石膏、排水中の水銀の除去、固定といった点も付加、言及すべきと考える。

・環境対策においては、国内と海外では、現状の設備および運用が大きく異なるため、対策の検討においてはそこを明確に区分して実施したほうが効果が明確になると考えられる。

・技術的には良好な結果が出ているが、コスト面でも競合技術に対する優位性を確立していただきたい。

・Hg、B、Se の分配挙動を明らかにしておく必要がある。また排水の処理に実用化まで考えて、キレート繊維や光触媒還元法を本当に採用するのか、その妥当性を明示する必要がある。

・本事業では試験設備を所有していることから、単独企業での事業体制（廃水処理は大学への再委託）となっているため、知的財産権と成果の普及とは相反する要素を含んでおり、このギャップをどのように埋めるかについて、今後、指針を示しておくべきである。

・種々の炭種に対して水銀排出量  $3 \mu\text{g}/\text{kWh}$  を達成するためには、脱硝触媒の改良研究（脱硝性能を維持したまま、なるべく Hg を酸化し、同時に SO<sub>2</sub> は酸化しない）研究・開発が重要である。企業単独開発ではノウハウなどの問題で困難であるのであれば、大学などに委託して、その学術的にメカニズムを明らかにする努力が必要と考える。成果物の公開方法について、積極的に検討されたい。

### <その他の意見>

・水銀汚染は国際的な問題であり、新興国を含む環境保全が必要である。規制を待つだけでなく、地球や健康を保全する活動でのリーダーシップを強化すべき。

・論文による公表や特許取得が少ないので増やす必要がある。Hg の挙動に及ぼす塩素の影響に関してはすでに多くの報告もあるので、より掘り下げた研究開発が期待される。

・本課題は、実証研究的要素が大きいと考えられるので、大型炉での実証後は早急な実用化、商用ボイラへの導入を推進することで、社会的な普及を目指して頂きたい。

・国内の事業用微粉炭火力は、新設がかなり難しいことおよび既設機においては、発電原価の低減と利用率向上の観点から、大規模な改造やユーティリティー追加は、非常に困難であることも留意していただきたい。

・排煙中にはガス状と灰粒子に付着した水銀があると思う。「排煙中濃度」といった指標だけでなく、その存在状態、割合を把握してほしい。特に、サブミクロン粒子（吸着面積大）への付着による濃縮効果に留意する必要はないか。

#### <その後の対応>

以下の項目について H22 年度実施方針へ反映。

・関連性の高い微量物質の 2 テーマ（微量成分分析及び高度除去）については、既に P L による情報の集約と研究者間の技術交流を進めており、今後も総合力の発揮に向けて活発化していく。

・高度除去のテーマについては実施者が個別のユーザヒアリングを行うことで、ユーザ意見の吸い上げを強化する。また、得られた各個別情報は、N E D O が集約し、P L を通じて迅速に共有化を図り、必要があれば開発に反映させていく。

・今後可能な範囲で実験データの上積みを図り、炭種や反応条件の影響を明らかにする。また、より広範な適用先となるよう、脱硝触媒の無いプラントについても低コストな添加剤等による除去率向上を目指し、燃焼試験を行う。

・ダクト中における粒子状水銀の割合を明らかにし、また、電気集塵器で捕集した灰中の水銀濃度を測定し、灰の比表面積と水銀吸着量との関係について検討する。

### 5. 評価に関する事項

#### ①評価の実施時期

2007 年 1 月 9 日～2 月 5 日	事前評価
2007 年 2 月 21 日～3 月 1 日	事前評価
2009 年 8 月 6 日（木）	中間評価

#### ②評価手法

パブリックコメント	（事前評価）
外部評価	（中間評価）

#### ③評価事務局

推進部	（事前評価）
研究評価部	（中間評価）

#### ④評価項目・基準

知的基盤・標準整備等の評価項目・評価基準

⑤評価委員（中間評価）

評価委員

席	評価における立場	氏名	所属	役職
	分科会長	真下 清	日本大学 理工学部 物質応用化学科	教授
	分科会長代理	菅原 勝康	秋田大学 工学資源学部 環境物質工学科	教授
	委員	板谷 義紀	名古屋大学 大学院工学研究科 化学・生物工学専攻	准教授
	委員	田中 雅	中部電力株式会社 技術開発本部 電力技術研究所	研究主幹
	委員	二宮 善彦	中部大学 工学部 応用化学科	教授
	委員	原田 孝	九州電力株式会社 火力部	副部長 兼 事業推進グループ長
	委員	村上 清明	株式会社 三菱総合研究所 科学技術部門統括室	参与

### III. 事業全体の成果

#### 1. 事業の概要

世界の石炭焚発電所における水銀排出の概要を図Ⅲ-1に示す。日本国内においては、ボイラ出口に脱硝触媒、集塵器及び脱硫装置を設置する構成が一般的であるが、海外においては未だに集塵器だけであったり、脱硝触媒と集塵器だけ、あるいは集塵器と脱硫装置だけという構成のほうが多い。例えば、北米においても脱硝触媒、集塵器及び脱硫装置が設置されている発電所は全体の40%であり、中国においてはその割合はさらに低くなっている。

このような機器構成の違いによって、発電所から大気に放出される水銀排出割合が異なることが知られている。集塵器だけ、あるいは脱硝触媒と集塵器だけの場合は、水銀排出割合は40%以下と低く、脱硫装置を設置することで排出割合は80%と高くなる傾向がある。また、同じ機器構成の場合でも、各機器の運転条件や使用する炭種によって、水銀排出量に幅がある。そこで、発電所からの水銀排出量を低減するためには、これらの機器における水銀挙動を明らかにし、最適な機器構成、運転条件を把握する必要がある。

システム構成	Hg除去率 % ( $\mu\text{g}/\text{kWh}^*$ )	設置状況	
		北米	中国
	0~40 (33~20 <sup>*1</sup> )	20%	50%
	0~40 (33~20 <sup>*1</sup> )	25%	5%
	0~80 (33~7 <sup>*1</sup> )	15%	35%
	20~80 (26~7 <sup>*1</sup> )	40%	10%

- ・発電所の機器構成により、Hg除去率が変動
- ・同じ構成でも、石炭の種類により、Hg除去率が変動
- ・各機器における水銀挙動を明らかにするため、ラボ、小型燃焼炉試験、大型燃焼炉試験を実施

\*1:石炭中Hg量を100 $\mu\text{g}/\text{kg}$   
発熱量29,000kJ/kg.  
発電効率37%と仮定

図Ⅲ-1 世界の石炭焚発電所における水銀排出

そこで、模擬ガスを使用したラボ試験、小型燃焼炉を使用した実ガス試験及び火炉と脱硝触媒、集塵器及び脱硫装置を備えた大型試験装置を用いて、水銀排出量を目標値である3 $\mu\text{g}/\text{kWh}$ 以下にするために必要となる機器構成、運転条件の検討を行った。

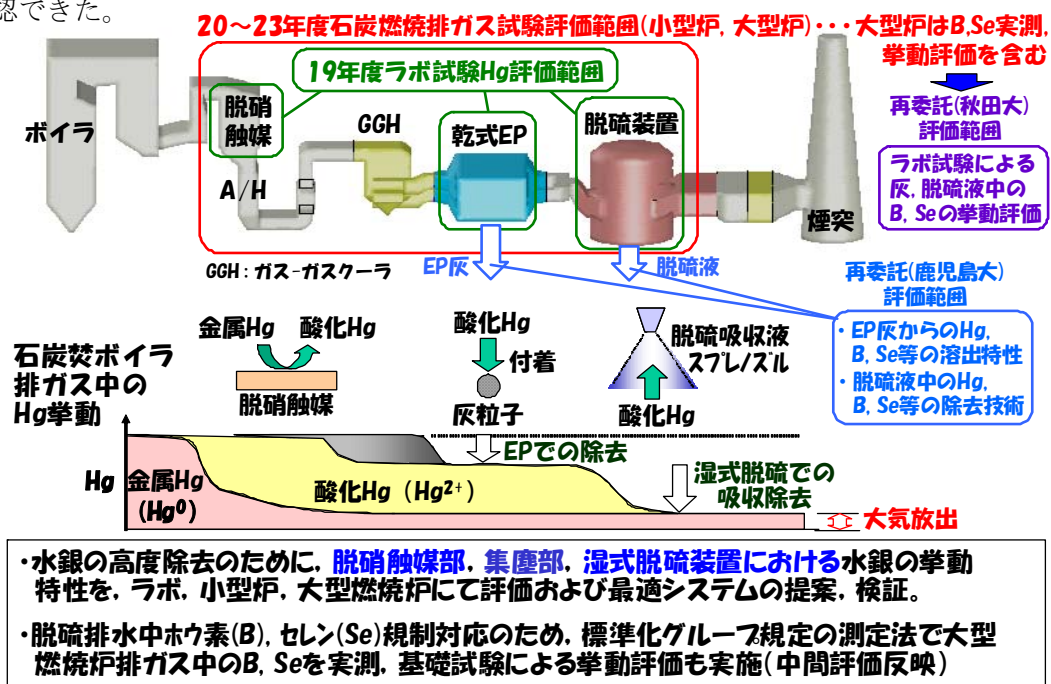
各機器における水銀挙動の概要を図Ⅲ-2に示す。石炭中に含まれる水銀は、燃焼場で金

属水銀として排ガス中に放出される。排ガス中の金属水銀は主に脱硝触媒部でその一部が酸化され酸化状水銀となる。酸化状水銀は、灰に付着しやすい特性があり、灰に付着した酸化状水銀は集塵器において、灰と共に除去される。また、酸化状水銀は水に溶けやすい特性があるため、湿式脱硫装置において、脱硫吸収液に吸収除去される。一方、金属水銀は灰への付着がほとんどなく、また、水にもほとんど溶けないため、集塵器及び湿式脱硫装置で除去されず、そのまま、大気に放出されることとなる。そのため、ボイラ部で発生した排ガス中の水銀を高度に除去するためには、脱硝触媒部での水銀酸化反応を促進し、集塵器及び脱硫装置における酸化状水銀の除去率を高めることが重要となる。

そこで、本研究では、まず、平成 19 年度に燃焼排ガスを模擬したラボ試験により脱硝触媒部における水銀酸化特性、石炭燃焼灰への灰付着特性及び脱硫液への水銀の吸着特性を把握した。

つぎに、平成 20 年度は当社にて保有している小型燃焼炉(石炭量 40kg/h)の排ガスの一部を小型排ガス処理装置に供給し、各機器における水銀形態の変化及び水銀除去特性を確認した。また、試験結果に基づき、目標値を達成するための機器構成として、酸化状水銀への反応を促進する脱硝触媒と排ガス温度を 90℃まで下げる集塵器と湿式脱硫装置の組み合わせを提案した。

さらに、平成 21,22 年度は当社にて保有している脱硝触媒、集塵器、湿式脱硫装置を有する大型燃焼装置(120kg/h)を用いて各機器の水銀挙動を評価するとともに、20 年度に提案したシステムの評価を行い、カナダ炭だけでなく、水銀含有量が多い中国炭や、水銀付着の障害となる高S炭においても水銀排出量を目標値である 3 μg/kWh 以下にできることが確認できた。



図Ⅲ-2 微量成分高度除去技術開発の実施内容

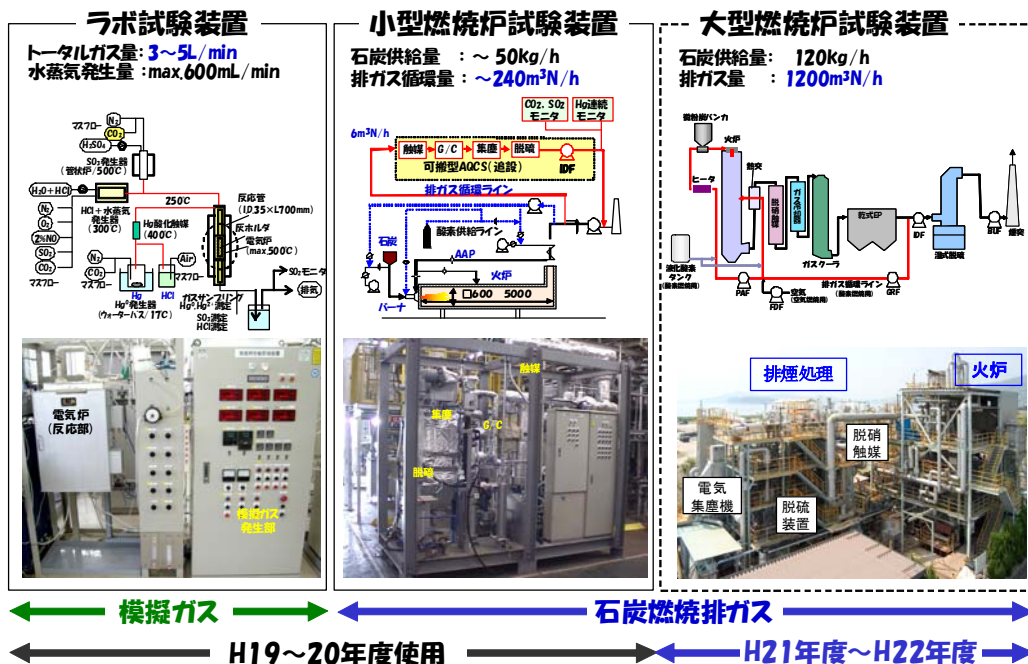


また、集塵器で灰に付着させて捕集した水銀やホウ素、セレン等微量成分の溶出特性や脱硫液で捕集したこれらの微量成分の除去技術についても同時に検討した。(再委託先：鹿児島大学)

さらに、排ガス中のホウ素、セレンの挙動については、平成 21 年度に実施した中間評価でのコメントを反映し、標準化グループで規定した測定方法に基づき、大型燃焼炉での測定を実施し、その挙動を評価した。また、電気炉を用いた基礎試験により、集塵器及び脱硫装置の運転条件がホウ素、セレンの除去特性に及ぼす影響について評価した。(再委託先：秋田大学)

図Ⅲ-3 に本事業で使用した試験装置の概要を示す。

まず、模擬ガスによる試験装置を用いて、脱硝触媒部、集塵器及び湿式脱硫装置における水銀挙動を把握した。トータルガス量は 3～5 L/min であり、各種ボンベガスを合成することで各種石炭を燃焼した場合の排ガス組成を模擬し、排ガス組成及び機器の動作温度等が水銀挙動に与える影響について検討した。



図Ⅲ-3 試験装置の概要

つぎに、小型燃焼炉試験装置により、表Ⅲ-1 に示した石炭のうち、カナダ炭 2 炭種及び豪州炭を燃焼した排ガスの一部を脱硝触媒、集塵器及び脱硫装置に供給し、各機器における水銀挙動を測定した。小型燃焼炉の石炭供給量は 50kg/h である。また、本試験では小型炉を酸素燃焼モードで運転し、排ガス組成が大きく異なる酸素燃焼条件下における水銀挙動についても検討した。

さらに、大型燃焼炉試験装置を用いて、カナダ炭 2 炭種、米国東部瀝青炭（パトリオット炭）及び中国炭を燃焼した排ガスの水銀挙動及びシステム評価を実施した。本装置は石



炭供給量 120kg/h, 排ガス量 1200m<sup>3</sup>N/h の火炉の後流に, 脱硝触媒, 電気集塵器及び湿式脱硫装置を有する装置である。また, 本装置を改造し, 酸素燃焼時における水銀挙動も合わせて評価した。

表Ⅲ-1 石炭組成と目標値

項目	試料名		カナダ炭		米国東部瀝青炭	豪州炭	中国炭	
	ベース	単位	コールバレー	クインサム	パトリオット	サケンバー	(銘柄不詳)	
高位発熱量	気乾	KJ/kg	25.970	28.870	27.880	29.620	15.660	
全水分	到着	%	6.99	5.08	11.7	8.35	8.67	
工業分析	気乾試料水分	気乾	6.41	4.05	7.16	2.44	2.04	
	揮発分	無水	36.96	37.94	40.62	33.29	19.04	
	固定炭素	無水	51.86	53.34	48.7	55.21	33.04	
	灰分	無水	11.18	8.72	10.68	11.5	47.92	
元素分析	C	無水	69.22	73.22	71.32	73.26	40.88	
	H	無水	4.26	4.55	5.14	4.63	2.34	
	O	無水	14.28	12.1	8.45	8.39	7.95	
	N	無水	0.97	1.16	1.58	1.77	0.6	
	S	無水	0.26	0.46	2.9	0.45	0.77	
	灰中S	無水	0.17	0.21	0.07	0.01	0.46	
	Cl	無水	mg/kg	25	330	300	170	410
	F	無水	mg/kg	70	60	40	50	170
	Hg	無水	μg/kg	28.3~40.9	26.9~66.8	100~140	14.0~36.2	100~200
	水銀発生量*1 (石炭中全水銀が放出と仮定)		(μg/kWh)	11~15	9~23	35~49	5~20	60~124
目標値3 μg/kWhを達成するための除去率		(%)	72~80	67~87	91~94	35~85	95~97	

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

・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3 μg/kWhを達成するには除去率94%が必要。(中国炭の場合は, さらなる高度除去が必要)

つぎに本研究の目標値について述べる。表Ⅲ-1は, 一般的なカナダ炭2炭種と国内火力で使用されている豪州炭, 米国で使用されている米国東部瀝青炭(パトリオット炭)及び中国国内で消費されている中国炭の石炭組成を示す。表中にそれぞれの石炭に含まれる水銀量を測定した結果を示す。数値は, 原炭から無作為に10箇所抽出し, 分析した結果の最小値と最大値を示している。この結果より, 石炭中の水銀は同一銘柄であっても, ばらつきは大きいことが分かる。近年, エネルギー消費量が急増し, それに伴い石炭消費量も急増している中国においては, 使用されている石炭中に含まれる水銀が多いものがあり, その量は米国東部瀝青炭と比較しても, 倍近いことが分かる。

また, 石炭中に含まれる水銀がすべて大気に放出されたと仮定した場合の単位発電量当りの水銀発生量を表中に示す。ここで, 水銀発生量を計算にする際にボイラの発電効率は37%と仮定した。この結果より, カナダ炭や豪州炭を燃焼した場合, 水銀発生量は最大で15~23 μg/kWhとなる。そのため, 目標値である大気への放出量を3 μg/kWh以下にするためには, 排ガス処理装置で80~87%の水銀を除去する必要があることが分かる。さらに, 米国東部瀝青炭や中国炭のような水銀含有量が多い場合は, 94%~97%という高い除去率が要求されることが分かる。



平成 20 年度では、小型燃焼炉で発生した排ガスの一部を脱硝触媒、バグフィルタ及び湿式脱硫装置から構成した小型排ガス処理装置を設置し、実ガスでの評価試験を実施した。試験はカナダ炭を含む 3 炭種の石炭を燃焼し、脱硝触媒部における水銀酸化特性の評価、集塵器における灰への水銀付着特性の評価、湿式脱硫装置における水銀除去特性の評価を実施した。また、小型燃焼炉を酸素燃焼運転した排ガスを使用し、上記に示す各機器で水銀挙動を測定し、次世代火力として注目される酸素燃焼ボイラにおける水銀除去についても検討した。上記の試験結果より、脱硝触媒、集塵器及び湿式脱硫装置を組み合わせたシステムにより、水銀放出量を目標値である  $3 \mu\text{g/kWh}$  以下にできる見通しを得ることができた。さらに、水銀除去率をさらに向上する方法として、集塵器温度を低下( $160 \sim 90^\circ\text{C}$ )させる方法及び排ガス中の塩素濃度を増加( $50 \sim 100\text{ppm}$ )する方法が有効であることが分かった。

平成 21～22 年度では、火炉と排ガス処理装置から構成する大型燃焼炉試験設備を用い、カナダ炭 2 炭種、米国東部瀝青炭及び中国炭を使用した試験を実施し、脱硝触媒部における水銀酸化特性の評価、灰への水銀付着特性及び脱硫吸収液への水銀吸収特性を評価した。また、測定方法標準化グループにおいて提案されている測定方法に基づき、B,Se の測定を実施し、測定方法の妥当性を確認すると同時に、実燃焼排ガスにおける B,Se の挙動を評価した。さらに、大型燃焼試験装置を酸素燃焼条件で運転し、上記各機器における水銀挙動を評価した。

また、上記試験設備により、高度除去方法として提案した脱硝触媒と低温集塵器及び湿式脱硫装置から構成されるシステムにおける水銀除去性能の評価を行い、上記 4 炭種の試験で水銀放出量を目標値である  $3 \mu\text{g/kWh}$  以下にできることを確認した。

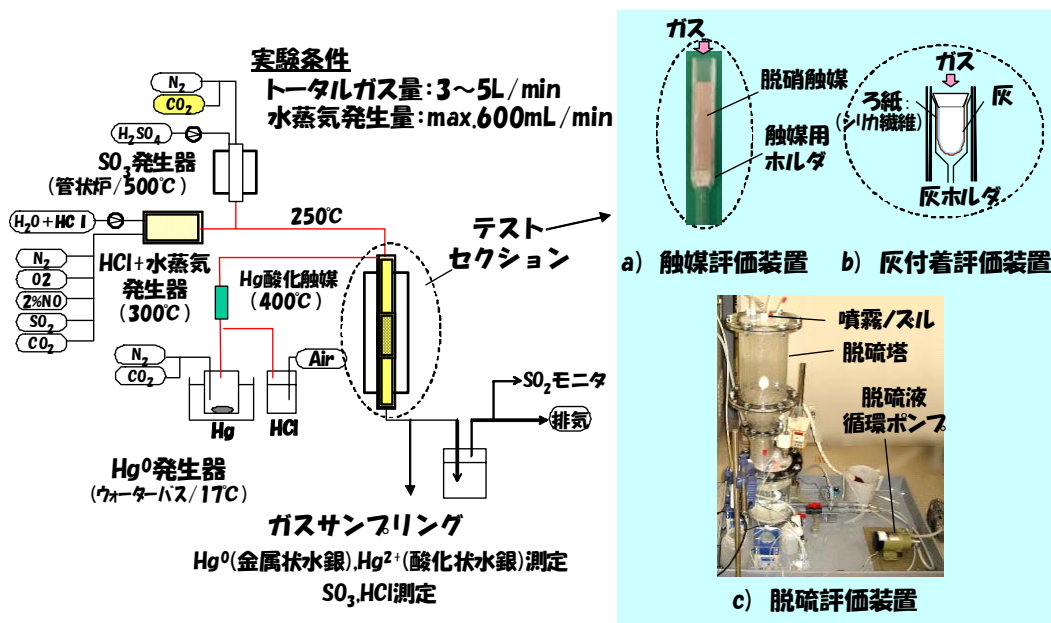
脱硫廃水中の有害元素除去技術及び石炭灰中の有害元素除去については、キレート樹脂による水銀、ホウ素等の有害元素除去及び酸洗浄による有害元素除去を確認した。

排ガス中ホウ素、セレンの挙動解明については、基礎試験により、石炭燃焼時のホウ素、セレンの排ガスへの放出挙動及び灰粒子への付着特性を評価した。

## 2. 研究開発項目ごとの成果

### 2.1 ラボ試験結果

ラボ試験の概要を図Ⅲ-4に示す。N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ボンベよりマスフローコントローラにより流量を調整したガスを混合することで燃焼排ガスを模擬し、テストセクションに供給した。また、HCl, SO<sub>3</sub>, Hg 発生器より微量のガスを供給し、模擬排ガス中の濃度を調整した。テストセクション部は、図中右に示す触媒評価装置、灰付着評価装置及び脱硫評価装置をそれぞれ設置し、各種特性を評価した。



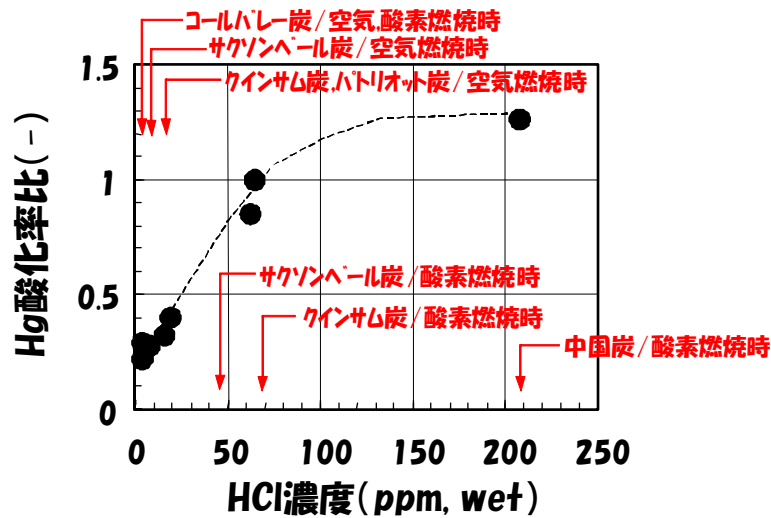
・石炭燃焼排ガスを模擬したガスを発生し、各テスト装置に供給し、水銀挙動を評価

図Ⅲ-4 ラボ試験装置の概要

#### a) 脱硝触媒部における水銀酸化特性

触媒評価装置を用いて、脱硝触媒部における触媒温度、排ガス中 HCl, SO<sub>2</sub> 濃度が水銀酸化特性に及ぼす影響について評価した。その結果、脱硝触媒部での水銀酸化特性は、排ガス中の HCl 濃度が高いほど高活性であり、脱硝触媒の動作温度である 350℃～400℃の範囲では低温ほど高活性であり、SO<sub>2</sub> 濃度の影響は小さいことが分かった。

測定結果の一例として、排ガス中の塩素濃度と水銀酸化率との関係を図Ⅲ-5に示す。脱硝触媒部での水銀酸化率は排ガス中塩素濃度の影響が大きく、0～100ppm の範囲で大きく変化することが分かる。コールバレー炭、サクソンバレー炭及びクインサム炭等の排ガス中塩素濃度は、2～25ppm の範囲であり、水銀酸化率を向上する手段の一つとして、排ガス中の塩素濃度を高める方法が考えられる。



### 脱硝触媒部でのHg酸化特性

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

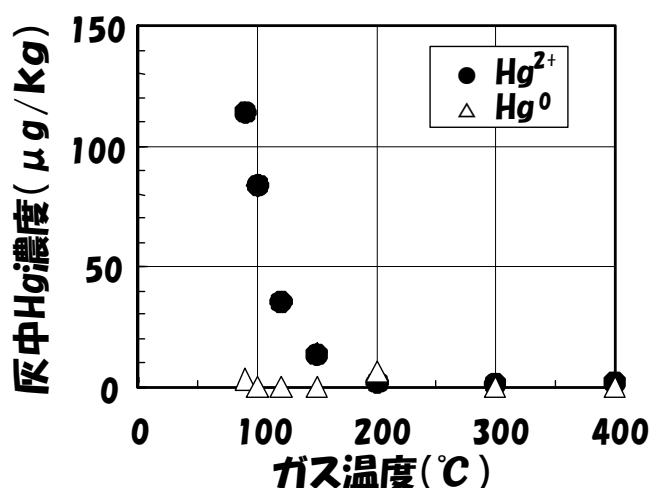
図Ⅲ-5 ラボ試験結果の概要 (脱硝触媒部での Hg 酸化特性)

#### b) 灰への水銀付着特性

灰付着評価装置を用いて、集塵器部におけるガス温度、排ガス中 SO<sub>3</sub>、水銀濃度及び灰中未燃分量が灰への水銀付着特性に及ぼす影響について評価した。その結果、灰への水銀付着特性は、金属水銀は灰へのほとんど付着せず、酸化状水銀が灰に付着しやすいことが分かった。また、酸化状水銀はガス温度が 150℃以上ではほとんど付着せず、130℃以下で付着量が急増することが分かった。また、水銀付着量は灰中未燃分量の増加に伴い増加し、排ガス中の SO<sub>3</sub> 濃度の増加により低下することが分かった。

測定結果の一例として、ガス温度と灰への水銀付着量との関係を図Ⅲ-6 に示す。金属水銀(Hg<sup>0</sup>)を△で、酸化状水銀(Hg<sup>2+</sup>)を●で示す。金属水銀はガス温度が 90～400℃の範囲ではほとんど灰に付着しないことが分かる。一方、酸化状水銀は 150℃以上ではほとんど灰に付着しないが、130℃以下では灰への付着量が急増することが分かる。この結果より、集塵部で水銀を除去するためには、前段部で排ガス中の水銀を酸化状水銀に変換し、ガス温度を 130℃以下に低減する方法が有効であると考えられる。

集塵器のガス温度を低減する方法として、実機ボイラでは GGH(Gas-Gas Heat exchanger)を利用出来る。これは、乾式 EP の前段と湿式脱硫装置の後流の熱交換器を設置する方法であり、煙突出口排ガスの紫煙対策として、日本国内で実用化されている方法である。この GGH を用いた場合の集塵器入口ガス温度は約 90℃であり、水銀除去技術の一つとして有用になると考えられる。



### 灰へのHg付着特性(パトリオット炭灰)

- ・集塵器部でHg<sup>0</sup>は灰に付着せず、除去されない。
  - ・Hg<sup>2+</sup>は、150°C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Ⅲ-6 ラボ試験結果の概要 (灰への Hg 付着特性)

#### c) 脱硫吸収液への水銀吸収特性

脱硫評価装置を用いて、湿式脱硫部における吸収液量と排ガス量との比(L/G)及び吸収液の pH が脱硫吸収液への水銀吸収特性に及ぼす影響について評価した。その結果、脱硫吸収液への水銀吸収特性は、L/G の影響は小さく、また、吸収液 pH の影響も小さいことが分かった。

測定結果の一例として、L/G と吸収液への水銀吸収特性との関係を図Ⅲ-7に示す。金属水銀(Hg<sup>0</sup>)を△で、酸化状水銀(Hg<sup>2+</sup>)を●で示す。金属水銀は脱硫吸収液にはほとんど吸収されないことが分かる。一方、酸化状水銀は L/G が 10~40 の範囲では L/G の影響はほとんどなく、90%以上の高い除去率であることが分かった。通常、実機の湿式脱硫装置は、L/G=10~20 の範囲で運転しており、この範囲では酸化状水銀の除去率は 90%以上と高い値となることが分かる。

以上の結果より、高度水銀除去システムとして、排ガス中の水銀を高効率に酸化状水銀に変換する脱硝触媒と、ガス温度を 130°C以下とした低温集塵器と、湿式脱硫装置の組み合わせが有効であることが分かった。



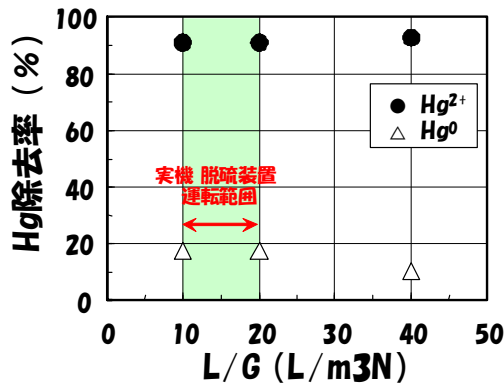


図 脱硫部でのHg除去特性

- ・脱硫部ではHg<sup>0</sup>はほとんど除去されない。
- ・Hg<sup>2+</sup>は、90%以上が除去でき、L/G(液/ガス比)の影響はほとんどない。

・集塵部、脱硫部で除去できるのは、Hg<sup>2+</sup>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。

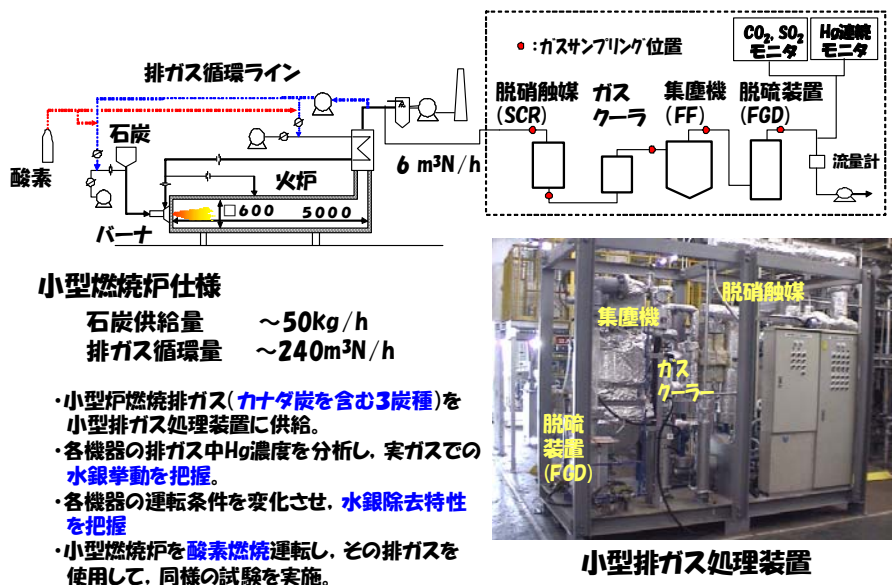
・高度水銀除去システムとして、脱硝触媒+低温集塵器+湿式脱硫装置が有効。

図Ⅲ-7 ラボ試験結果の概要（脱硫部での Hg 除去特性）

## 2.2 小型炉試験結果

小型炉試験の概要を図Ⅲ-8に示す。石炭供給量 50kg/h の小型燃焼炉の排ガスの一部を抜き出し、脱硝触媒、ガスクーラー、集塵器及び湿式脱硫装置から構成した小型排ガス処理装置に通ガスした。試験は、表Ⅲ-3に示すカナダ炭を含む3炭種を燃焼した実排ガスをを用いて、脱硝触媒部における水銀酸化特性、集塵器における水銀の灰付着特性、脱硫装置における脱硫吸収液への水銀吸収特性を評価した。

また、小型燃焼炉を酸素燃焼運転し、その排ガスを使用して、各機器の水銀除去特性を評価した。



図Ⅲ-8 小型燃焼炉試験装置の概要

表Ⅲ-3 小型炉燃焼試験で使した石炭の分析結果

分析項目	石炭名		サクソ ン バール炭	コール バレー炭	クインサム炭	
	ベース	単位				
高位発熱量	気乾	KJ/kg	29.620	25.970	28.870	
全水分	到着	%	8.35	6.99	5.08	
工業 分析 値	気乾試料水分	気乾	2.44	6.41	4.05	
	揮発分	無水	33.29	36.96	37.94	
	固定炭素	無水	55.21	51.86	53.34	
	灰分	無水	11.50	11.18	8.72	
元素 分析 値	C	無水	73.26	69.22	73.22	
	H	無水	4.63	4.26	4.55	
	O	無水	8.39	14.28	12.10	
	N	無水	1.77	0.97	1.16	
	S	無水	0.45	0.26	0.46	
	灰中S	無水	%	0.01以下	0.17	0.21
	Cl	無水	mg/kg	170	25	330
	F	無水	mg/kg	50	70	60
Hg	無水	μg/kg	14.0~36.2	28.3~40.9	26.9~66.8	

a) 試験結果 (コールバレー炭)

試験結果の一例として、コールバレー炭を燃焼し、排ガス処理装置の各機器前後で水銀濃度を測定した結果を図Ⅲ-9に示す。脱硝触媒(SCR)入口と出口部の水銀濃度を比較すると、絶対量がわずかに減少していることが分かる。これは、触媒反応器内で灰に不着した水銀が灰と共に反応管内部に堆積したためと考えられる。ラボ試験の結果より、灰に付着する水銀のほとんどが酸化水銀であることから、この測定値のうち、減少した水銀は酸化水銀であると推定できる。一方、金属水銀はほとんど灰に付着しないことから、その減少量は酸化反応により酸化水銀に変化したとみなすことができる。この結果より、コールバレー炭においては触媒部の水銀酸化率はわずかであることが分かる。これは、排ガス中の塩素濃度が2.4ppmと非常に少ないことが原因である。

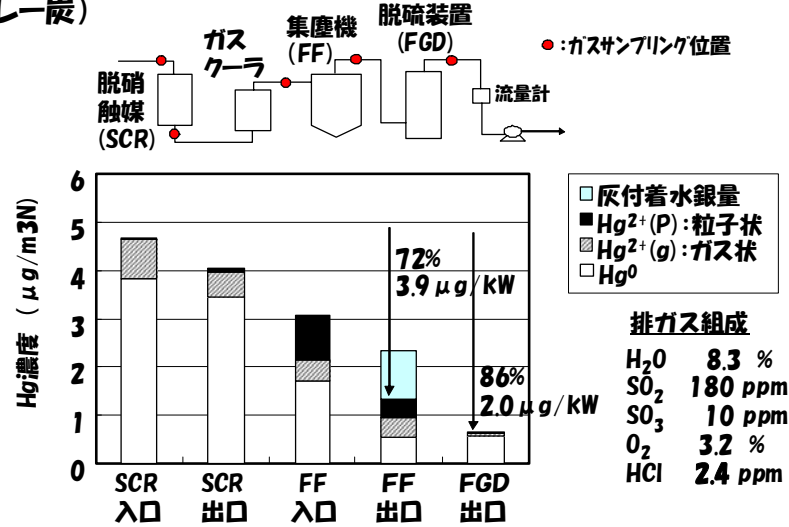
つぎに、集塵器(FF)部の水銀挙動について述べる。図Ⅲ-中の青色部は集塵器で捕集した灰中に含まれる水銀濃度と集塵器で捕集した灰量とから算出した灰に付着した水銀量を示す。この結果より集塵器部における水銀除去率は70%となっていることが分かる。

湿式脱硫装置(FGD)出口では、ほとんどが金属水銀となっており、酸化水銀のほとんどが脱硫液によって吸収除去されることが確認できた。

脱硝触媒、集塵器及び湿式脱硫装置から構成したシステム全体での除去率は、86%となり、発電量1kWh当りの水銀発生量は2.0μg/kWhとなり、目標値を達成できる達成できる見通しを得ることができた。



(コールバレー炭)

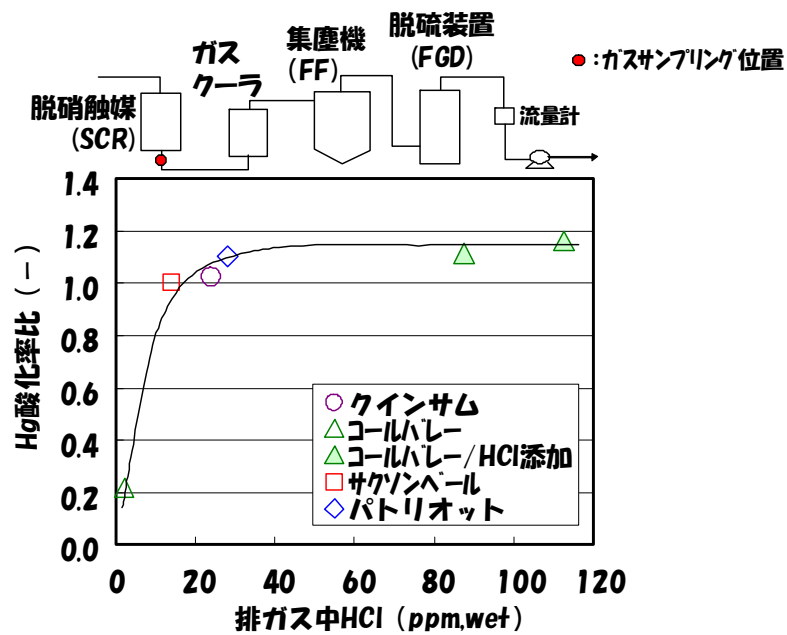


- ・排ガス中の塩素濃度が低いため、脱硝触媒部でのHg酸化率が低い。
- ・そのため、システム全体でのHg除去率は86%であり、Hg排出量は目標値を達成するも、余裕は小。
- ・安定に目標値を達成するためには、触媒部の水銀酸化率を向上する必要有り。

図III-9 小型燃焼炉試験結果の概要 (一例)

b) 脱硝触媒部における水銀酸化特性

石炭を燃焼した実排ガスにおける脱硝触媒部の水銀酸化特性を評価した結果を図III-10に示す。表III-3に示すように石炭中に含まれる塩素濃度が異なるため、各石炭を燃焼した場合の排ガス中の塩素濃度も数 ppm から 25ppm まで変化している。この結果より、排ガス中の塩素濃度が数 ppm と低いコールバレー炭は水銀酸化率が低く、排ガス中の塩素濃度が高い石炭では水銀酸化率が向上することが確認できた。コールバレー炭のような塩素含有量が少ない石炭の改善策として、排ガス中に塩素を添加し、塩素濃度を 80~110ppm とした場合の結果を図中に合わせて示す。排ガス中に塩素を添加することで、脱硝触媒部での水銀酸化率が向上することが確認できた。



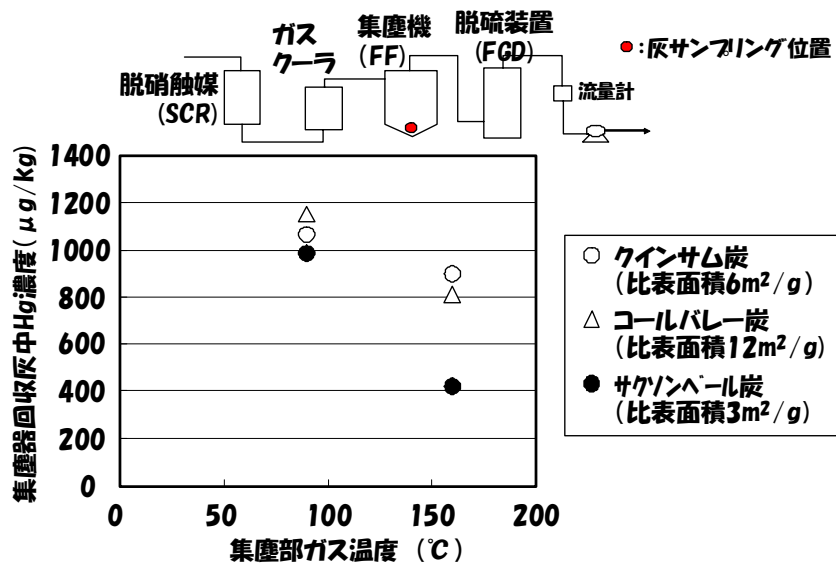
・排ガス中の塩素濃度(石炭種に依存)により、触媒部での水銀酸化率が変化  
 ・塩素含有量が少ない石炭では、排ガス中に塩素を添加することで、脱硝触媒部の水銀酸化率が向上。

図III-10 小型燃焼炉試験結果の検討(触媒部での挙動)

c) 灰への水銀吸着特性

集塵器における灰への水銀吸着特性について評価した結果を図III-11に示す。いずれの炭種においても、集塵部のガス温度を集塵器の一般的な温度である160℃から、90℃に下げることによって灰に付着する水銀量が増加することが確認できた。集塵部の温度を下げる方法としては、日本国内では煙突出口の紫煙防止対策として、GGHを使用したシステムが実用化されており、実現可能な方法である。

また、炭種によって、特に160℃近傍での水銀付着量が異なっている。これは、灰中の比表面積の差が主要因と考えられる。各炭種における回収灰の比表面積をグラフ右に記載しているが、灰への水銀吸着量が極端に少ないサクソンベール炭の比表面積が3m<sup>2</sup>/gと小さい値であった。

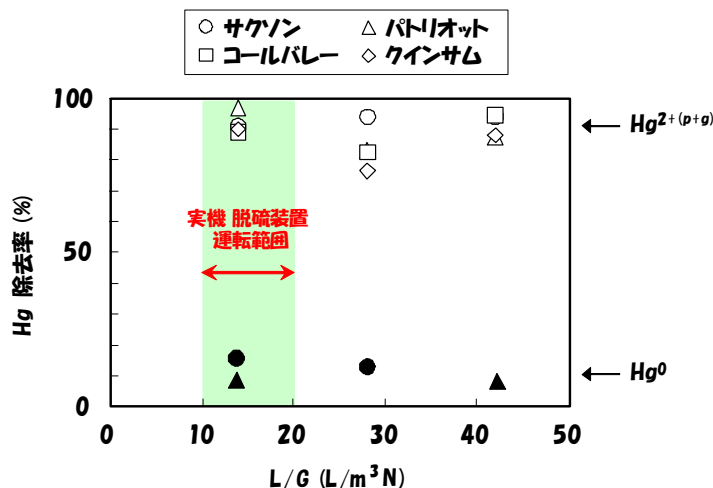


- ・集塵部のガス温度を一般的な160°Cから、90°Cに下げること、灰に付着する水銀量が増加。(集塵部温度を90°Cに下げる方法は、国内ではGGHを使ったシステムが実用化されており、実現可能)
- ・石炭種により、灰への水銀付着量に変化。灰の比表面積の違いが主要因と考えられる。

図III-11 小型炉試験結果の概要 (集塵部での挙動)

d) 脱硫吸収液への水銀吸収特性

湿式脱硫装置における水銀吸収特性について評価した結果を図III-12に示す。金属水銀はほとんど除去できず、一方、酸化状水銀は80~90%と高い除去率となることが確認できた。また、酸化状水銀の除去特性は、L/Gが10~40L/m³Nの範囲ではほとんど差が小さく、実機運転範囲である10~20L/m³Nでは、水銀除去率に与える影響はほとんどないと考えられる。



- ・脱硫装置では排ガス中の酸化状水銀の約90%が捕集される。
- ・脱硫吸収液循環量と排ガス量との比(L/G)が水銀吸着に及ぼす影響は、実機運転範囲(10~20L/m³N)ではほとんどない。

図III-12 小型燃焼炉試験結果の概要 (脱硫部での挙動)

e) システム評価結果

各炭種でのシステム全体での水銀除去率をまとめた結果を表Ⅲ-4に示す。今回試験を実施した3炭種では、FGD 出口の水銀除去率は、86~89%であり、単位発電量当りの水銀排出量は、0.9~2.0 μg/kWh と目標値を達成できる見通しを得ることができた。塩素濃度が低く、脱硝触媒部の水銀酸化率が低いコールバレー炭では、排ガス中に塩素を添加することで、脱硝触媒部の水銀酸化率を向上することができ、システム全体の水銀除去率も93%まで上昇し、単位発電量当りの水銀排出量も 0.8 μg/kWh と低減できることを確認した。

表Ⅲ-4 各炭種での水銀除去率 (小型燃焼炉試験結果)

	排ガス中 塩素濃度 (ppm)	集塵機出口		FGD出口	
		Hg除去率 (%)	Hg排出量 (μg/kWh)	Hg除去率 (%)	Hg排出量 (μg/kWh)
クインサム炭	25	42	6.7	86	1.6
コールバレー炭	2.5	72	3.9	86	2.0
” (塩素添加)	90	76	2.6	93	0.8
サクソンベール炭	15.5	67	2.9	89	0.9

・他の石炭においても、FGD出口Hg除去率は、86~89%。単位発電量当りのHg排出量も、0.9~2.0 μg/kWhと目標値達成できる見通しを得た。

・塩素濃度の低いコールバレー炭では、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し、システム全体でのHg除去率は93%まで向上し、Hg排出量も0.8 μg/kWhと、目標値を達成。

f) 酸素燃焼排ガスにおける水銀除去特性

酸素燃焼システムの装置構成を図Ⅲ-13に示す。酸素燃焼システムは、石炭を高濃度酸素と再循環した排ガスとで燃焼することで、排ガス中のCO<sub>2</sub>純度を90%(dry)以上に高め、排ガス中のCO<sub>2</sub>を直接圧縮、貯蔵する方法である。この場合、燃焼排ガスを再循環するため、排ガス組成が大きく異なる。図中右にクインサム炭を酸素燃焼した場合の排ガス組成を示すが、水分、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、HCl濃度が空気燃焼時に比べて高濃度化することが分かる。

排ガス中の水銀は、CO<sub>2</sub>圧縮機の腐食原因となると同時に、漏洩時においては環境被害の原因ともなるため、空気燃焼時と同様に排ガス中の水銀を除去する必要がある。

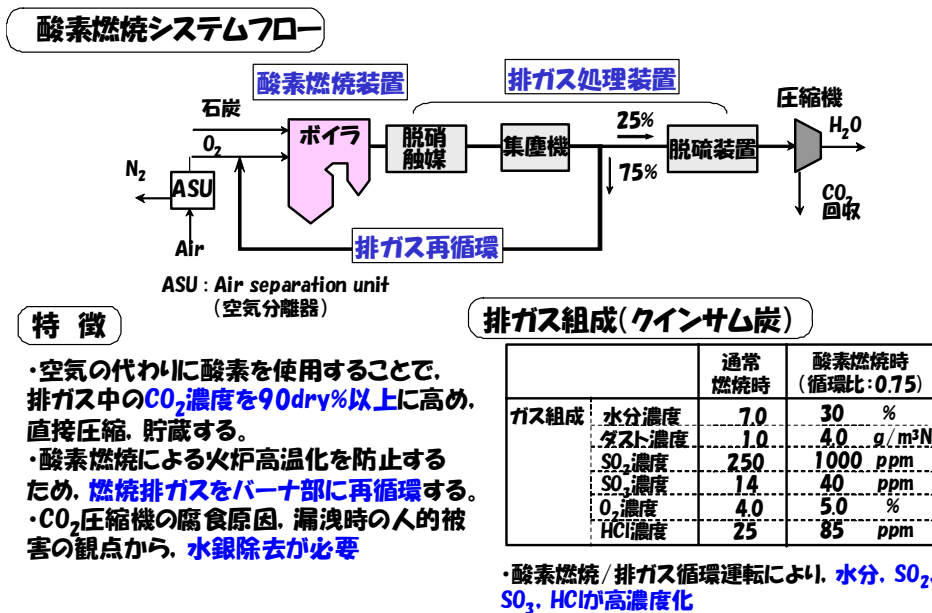
クインサム炭を酸素燃焼した場合の各機器における水銀挙動を図Ⅲ-14右に示す。本試験では、排ガス処理していない排ガスを再循環しており、再循環ガス中に水銀が含まれるため、小型排ガス処理装置に供給する排ガス中の水銀濃度が高くなっている。

酸素燃焼時は、排ガス再循環により塩素濃度が高くなる点では、水銀酸化に有利となる。一方、水銀酸化反応に直接寄与するCl<sub>2</sub>濃度は、図中下部に記載しているように、HCl濃

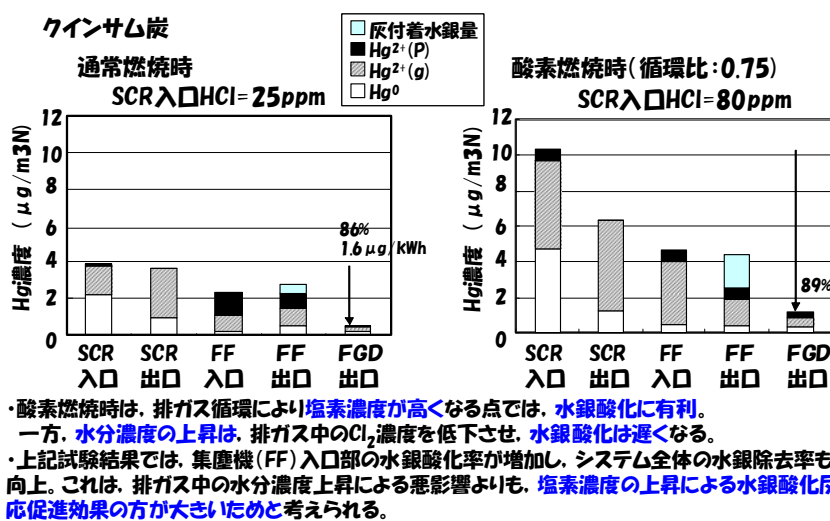
度と水分濃度との平衡反応となっている。そのため、酸素燃焼による水分濃度の上昇は、排ガス中の Cl<sub>2</sub> 濃度を低下させることとなり、水銀酸化反応は遅くなると考えられる。

クインサム炭の試験結果では、集塵器(FF)入口部における水銀酸化率が増加し、システム全体の水銀除去率も向上している。これは、排ガス中の水分濃度による悪影響よりも、塩素濃度の上昇による水銀酸化反応促進効果の方が大きいとと考えられる。

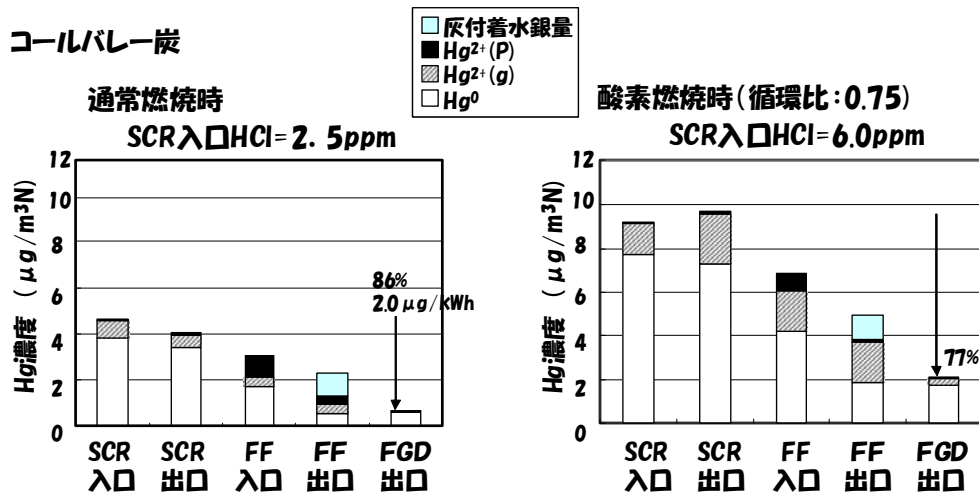
つぎに、塩素含有量が少ないコールバレー炭を酸素燃焼した場合の各機器における水銀挙動を図III-15 右に示す。低塩素炭の場合は、酸素燃焼時における塩素濃度も 6.0ppm と低いため、水分濃度増加による悪影響と相殺され、システム全体の水銀除去率も向上していないと考えられる。



図III-13 酸素燃焼時のフローと排ガス組成 (小型炉試験結果)



図III-14 小型燃焼炉酸素燃焼試験結果 (クインサム炭)



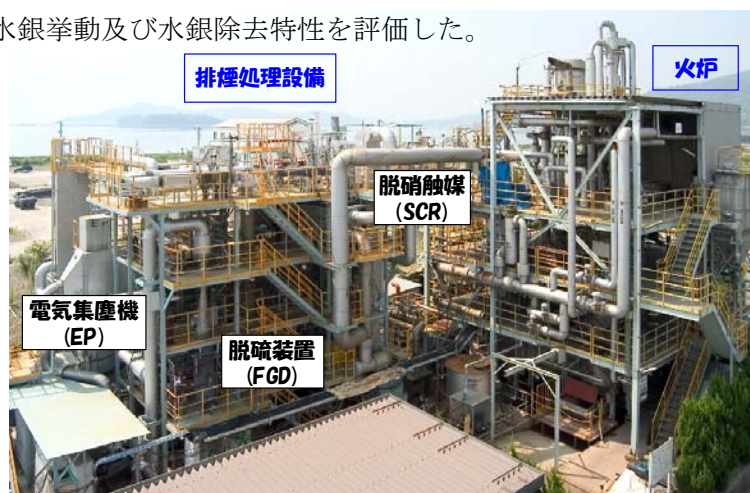
・低塩素炭の場合は、濃縮後の塩素濃度も低いいため、水銀酸化反応の増加が少なく、システム全体の水銀除去率も向上しない。

図Ⅲ-15 小型燃焼炉酸素燃焼試験結果（コールバレー炭）

### 2.3 大型燃焼炉試験結果

大型燃焼炉試験装置の概要を図Ⅲ-16に示す。石炭供給量は120kg/h、排ガス量は1200m<sup>3</sup>N/hであり、火炉の後流に全カス量进行处理する脱硝触媒、電気集塵器及び脱硫装置とから構成されている。図Ⅲ-17にシステムフローを示す。図中にA～Eに示す位置において、排ガスのサンプリングを実施し、各機器における水銀挙動及び水銀除去特性を評価した。

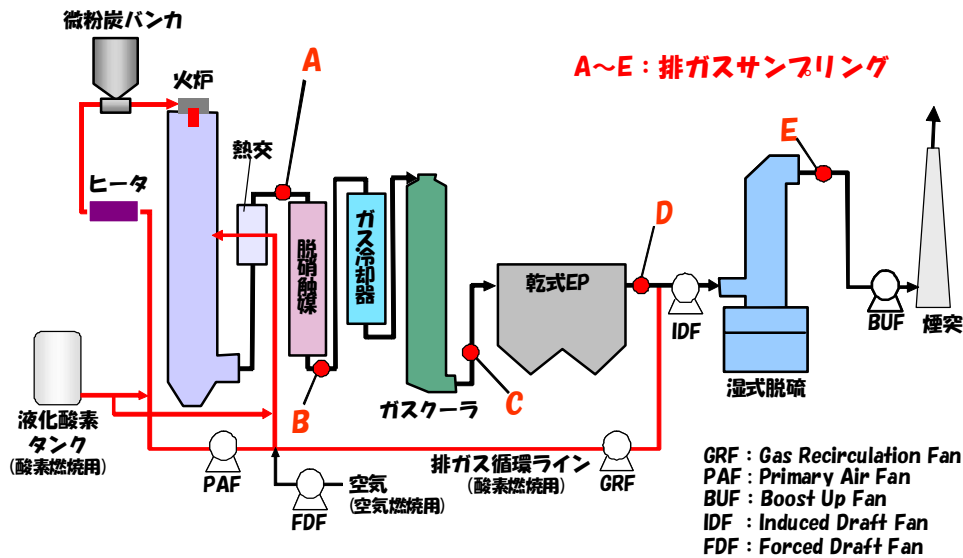
また、酸素燃焼時は図中に赤字で示すラインを使用し、乾式電気集塵器(EP)後流の排ガスを火炉側に再循環し、酸素を供給することで酸素燃焼を実施した。酸素燃焼時においても、通常燃焼時と同様に図中にA～Eに示す位置において排ガスのサンプリングを実施し、各機器における水銀挙動及び水銀除去特性を評価した。



石炭供給量：120kg/h  
排ガス量：1200m<sup>3</sup>N/h

図Ⅲ-16 大型燃焼炉試験装置の概要





図III-17 大型燃焼炉試験装置のシステムフロー

試験に使用した石炭の組成を表III-5に示す。カナダ炭2炭種の他に、米国東部瀝青炭であるパトリオット炭と中国炭での試験を実施した。パトリオット炭は、カナダ炭と比較して、硫黄含有量が多いという特徴がある。また、中国炭は石炭中の水銀量及び灰分が多いという特徴がある。

表III-5 大型燃焼炉試験で使用した石炭の組成

分析項目	石炭名		コールバレー炭	クインサム炭	パトリオット炭	中国炭 (銘柄不明)	
	ベース	単位					
高位発熱量	気乾	kJ/kg	26.270	27.180	27.330	15.660	
全水分	到着	%	10.3	7.23	12.2	8.67	
工業分析	気乾試料水分	気乾	5.62	3.65	9.23	2.04	
	揮発分	無水	35.86	36.28	40.43	19.04	
	固定炭素	無水	51.84	49.68	50.15	33.04	
	灰分	無水	12.3	14.04	9.42	47.92	
元素分析	C	無水	68.66	68.61	71.80	40.88	
	H	無水	4.38	4.77	4.67	2.34	
	O	無水	13.75	11.54	10.21	7.95	
	N	無水	0.79	0.78	1.32	0.60	
	S	無水	0.30	0.43	2.68	0.77	
	灰中S	無水	%	0.18	0.17	0.10	0.46
	Cl	無水	mg/kg	<50	330	420	410
	F	無水	mg/kg	60	50	40	170
Hg	無水	μg/kg	35	47	112	278	

a) 試験結果

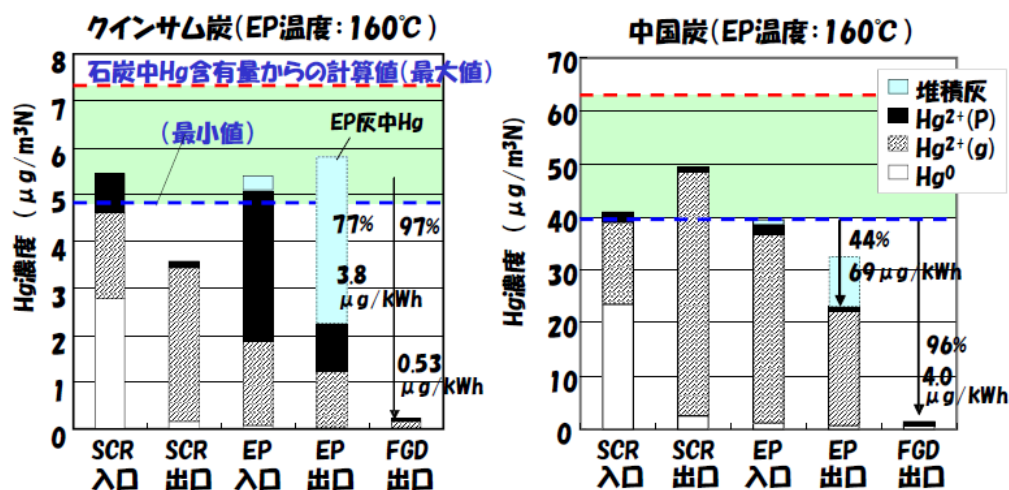
試験結果の一例として、カナダ炭であるクインサム炭と水銀含有量の多い中国炭を燃焼し、EP 温度を 160℃とした場合の各機器の入口、出口で水銀濃度を測定した結果を図III-

18 に示す。試験に使用した石炭中の水銀含有量を分析し、石炭中の水銀がすべて排ガス中に放出されたと仮定して計算した排ガス中の水銀濃度を図中に合わせて記載している。石炭のサンプリングは、試験中数回実施し、その最大値を赤破線で、最小値を青破線で示している。また、EP 部では、灰に付着した水銀が灰と共に除去されることとなる。そこで、各運転条件での EP 灰中の水銀濃度を測定し、EP 入口、出口のダスト濃度差から換算した EP 灰中の水銀濃度を図中に破線で記載した。

測定場所毎のトータルの水銀濃度が多少ばらついているが、これは、石炭中の Hg 濃度がばらついていること及び排ガス中の Hg 濃度が SO<sub>2</sub> や NO<sub>x</sub> 濃度と比較して 1/1000 以下と非常に少ないことが原因と考えられる。

クインサム炭の場合、EP 部だけでは水銀除去率は 77%であり、これは単位発電量当りの水銀排出量に換算すると 3.8 μg/kWh に相当し、目標値を達成できないことが分かる。湿式脱硫装置出口では、水銀除去率は 97%となり、水銀排出量は 0.53 μg/kWh と目標値を達成できることが分かった。

中国炭の場合、EP 部での水銀除去率は 44%と低く、水銀排出量も 69 μg/kWh と高い結果となった。これは、EP 入口部での水銀の状態が大きく影響している。クインサム炭の場合、EP 入口部において、水銀の約 7 割が灰粒子に付着した酸化水銀(Hg<sup>2+</sup>(P))であるのに対し、中国炭では EP 入口部では、ほとんどは灰に付着していないガス状の酸化水銀(Hg<sup>2+</sup>(g))である。そのため、EP 部での水銀除去率が低くなったと考えられる。中国炭で EP 入口部において灰への水銀付着量が少ない原因として、排ガス中の SO<sub>3</sub> 濃度が高く、SO<sub>3</sub> が灰表面の Hg 吸着サイトに先に付着したためと考えられる。



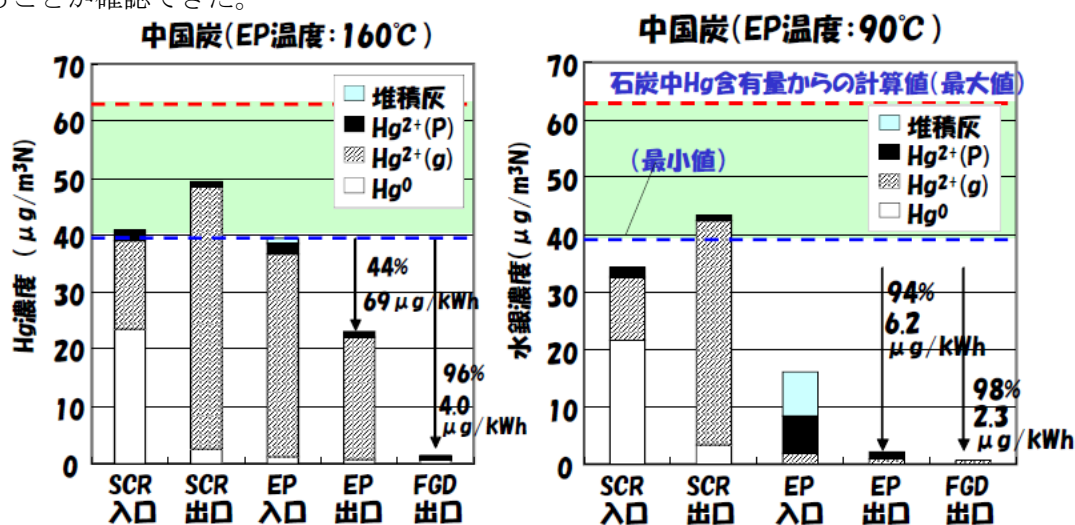
- ・石炭中Hg濃度がばらつくこと、及び排ガス中Hg濃度がSO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等比べて、1/1000以下と低いことから、Hg測定値のばらつきあり。
- ・クインサム炭ではEP部だけでは、水銀除去率は77%(水銀排出量:3.8 μg/kWh) 脱硫装置により、水銀除去率97%(水銀排出量:0.53 μg/kWh)となり、目標値達成
- ・中国炭は水銀濃度が高いため、脱硫装置出口部で水銀排出量は4.0 μg/kWh

図III-18 大型燃焼炉試験結果 (空気燃焼, 炭種の影響)



b) EP 温度低減の効果

次に、EP 温度を低下した場合の例として、中国炭の試験結果を図Ⅲ-19 に示す。EP 温度を通常の 160℃で運転した場合は、EP 入口部で水銀の灰への付着はほとんど進行せず、EP 部における水銀除去率は 44%と低い値であった。これに対し、EP 部の温度を 90℃まで下げることで EP 入口部におけるガス状水銀の割合が大幅に減少し、EP 部における水銀除去率は 94%、水銀排出量 6.2 μg/kWh と大幅に向上することが分かった。湿式脱硫装置出口では、水銀除去率は 98%まで向上し、水銀排出量も 2.3 μg/kWh と目標値を達成できることが確認できた。



・集塵部のガス温度を90℃に下げること、集塵部の水銀除去率が向上し、  
 脱硫装置出口の水銀発生量も2.3 μg/kWhまで低減可能を確認。

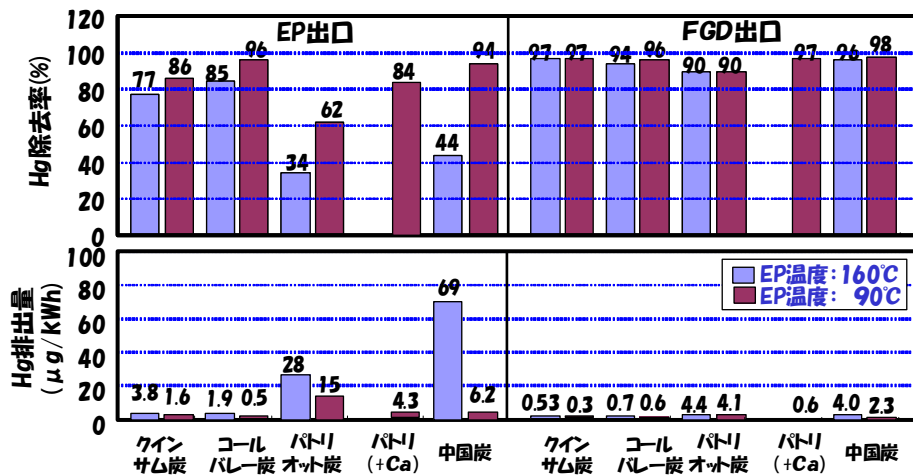
図Ⅲ-19 大型燃焼炉試験結果（空気燃焼，EP 温度の影響）

c) 試験結果まとめ（空気燃焼）

試験を実施した4炭種の水銀除去率と水銀排出量の結果を図Ⅲ-20 にまとめて示す。他の炭種でも、EP 温度を 90℃に下げることで水銀除去率が向上することが確認できた。

ただし、排ガス中の SO<sub>2</sub> 及び SO<sub>3</sub> 濃度が最も高いパトリオット炭では、その効果が低く湿式脱硫装置出口においても、水銀排出量は 4.1 μg/kWh と目標値を満足できない結果であった。この原因は、排ガス中の SO<sub>3</sub> が先に灰表面の水銀吸着サイトに付着し、水銀の吸着を阻害していると考えられる。

そこで、高 S 炭対応技術として、排ガス中の SO<sub>3</sub> を除去することで水銀除去率の向上を図った結果について以下に述べる。



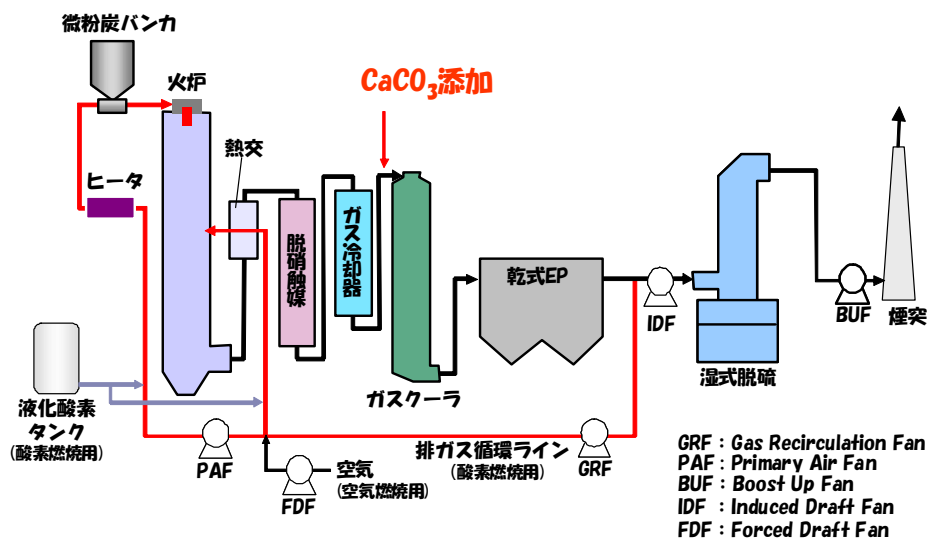
・集塵部のガス温度を90℃に下げること、他の石炭における水銀除去率も向上  
 ・ただし、排ガス中のSO<sub>2</sub>及びSO<sub>3</sub>濃度が高いパトリオット炭ではその効果が低い。  
 排ガス中のSO<sub>3</sub>が先に灰表面の水銀吸着サイトに付着し、水銀の吸着を阻害していると考えられる。

→次に、高S炭対応技術として、排ガス中のSO<sub>3</sub>を除去することで、  
 Hg除去率向上を図った結果について述べる。

図Ⅲ-20 大型燃焼炉試験結果（空気燃焼，各炭種での水銀除去率と排出量）

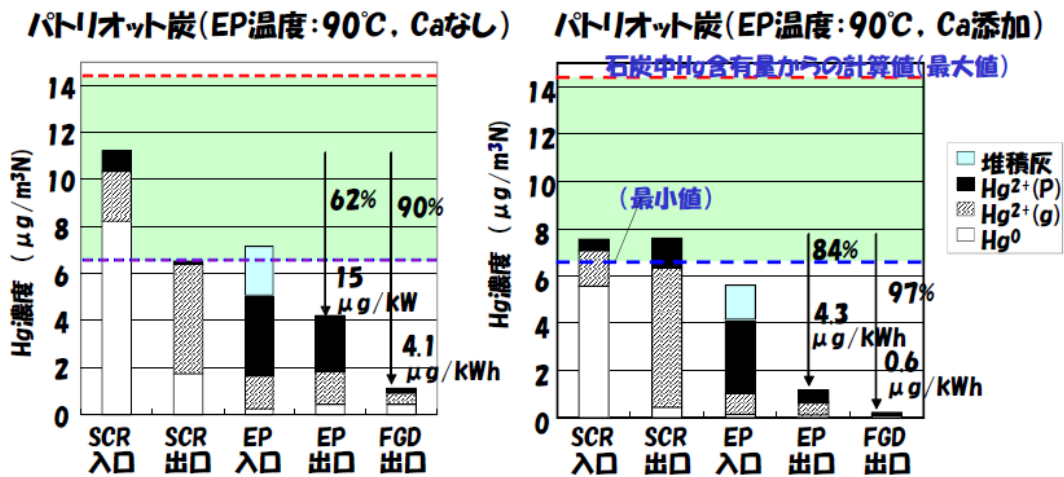
d) 高S炭対応技術

排ガス中のSO<sub>3</sub>を除去する方法として、図Ⅲ-21に示すCaCO<sub>3</sub>添加について検討した。CaCO<sub>3</sub>はガスクーラの上流より添加した。CaCO<sub>3</sub>を添加した場合に結果を図Ⅲ-22に示す。Caを添加することで、EP出口における水銀除去率は84%まで向上し、湿式脱硫装置出口の水銀除去率も97%、水銀排出量0.6μg/kWhと向上し、目標値を満足できることが確認できた。Caを添加する方法は、高S炭を使用する発電所で有効な技術になると考えられる。



・灰への水銀吸着を阻害しているSO<sub>3</sub>を除去する方法として、CaCO<sub>3</sub>添加を検討

図Ⅲ-21 高S炭対応技術の検討（空気燃焼）

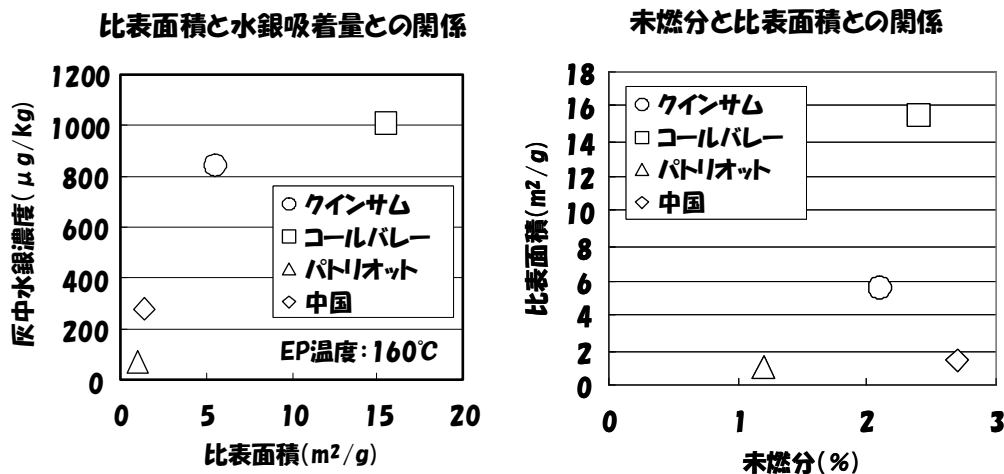


・CaCO<sub>3</sub>を添加することで、集塵部の水銀除去率が62%から84%に向上し、FGD出口の水銀排出量も0.6 μg/kWhと低減できることを確認

図Ⅲ-22 高S炭対応技術の検討(空気燃焼)

e) 灰の比表面積と水銀吸着量との関係

一般に、灰の比表面積が大きくなると水銀吸着量が増加すると言われている。そこで、各試験で得られた EP 灰の比表面積を測定し、水銀吸着量との関係についてまとめた結果を図Ⅲ-23 左に示す。灰の比表面積が増加すると、水銀の吸着量が増加することが分かる。ただし、比表面積が大きく、水銀吸着量が多い、コールバレー炭やクインサム炭の未燃分は、右図に示すように2%程度であり、他の石炭と比べて特に大きいわけではない。炭種によって灰に比表面積が異なる原因については、原炭の組成等によるものと考えられる。



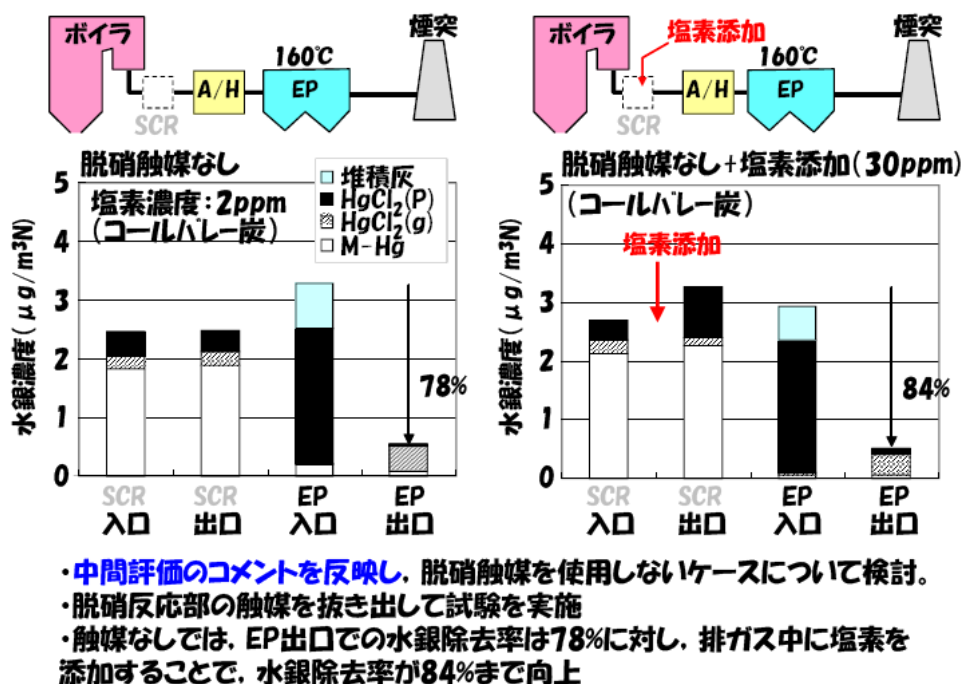
・灰中の比表面積が増加すると、水銀の吸着量は増加する傾向あり。  
・ただし、比表面積が大きい、コールバレー炭やクインサム炭の未燃分は、2%程度で特に大きいわけではなく、他の要因があると考えられる。

図Ⅲ-23 灰表面積と水銀除去率との関係

f) 脱硝触媒未設置プラントへの対応

図Ⅲ-1に示したように、海外においては脱硝触媒の無いプラントが多数存在する。このようなプラントにおいて、少しでも水銀除去率を向上する方法として、塩素を添加する方法について検討した結果を以下に述べる。

試験は、大型燃焼炉試験装置の脱硝触媒部から、脱硝触媒を抜き出し、脱硝触媒がない状態で水銀の挙動を評価した。図Ⅲ-24に塩素を添加しない場合と、添加した場合の水銀挙動を示す。脱硝触媒がない場合のEP出口部での水銀除去率は78%であった。これに対し、排ガス中に塩素を30ppm添加した場合、EP出口部における水銀除去率は84%まで向上することが確認できた。



図Ⅲ-24 脱硝触媒未設置プラントへの対応

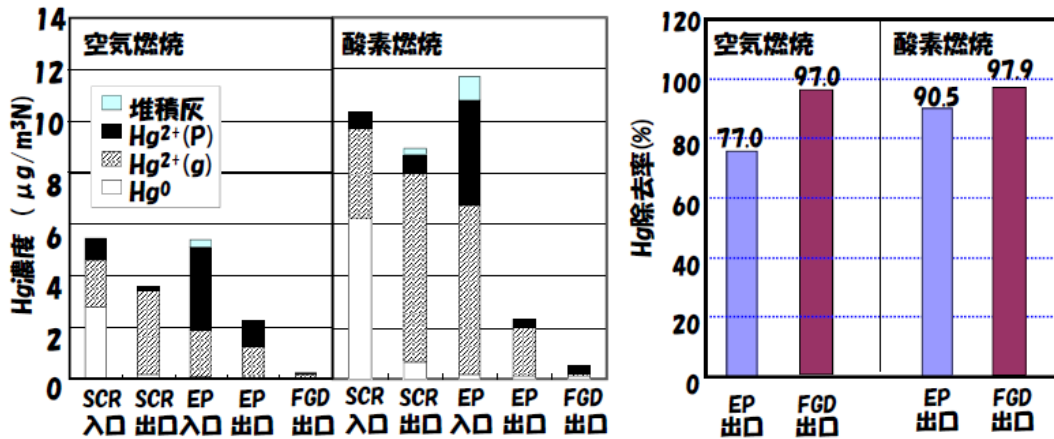
g) 酸素燃焼時の水銀除去特性

次に、大型燃焼炉試験装置を酸素燃焼条件で運転し、排ガス中の水銀挙動について評価した結果を以下に述べる。

図Ⅲ-25に、クインサム炭を酸素燃焼した場合の測定結果を示す。

各機器における水銀挙動を左図に示す。まず、空気燃焼時と比べて、酸素燃焼時は脱硝触媒入口部における水銀濃度が高くなっていることが分かる。これは、EP部で除去されなかった水銀が再循環ガス中に含まれ、火炉に戻っているためである。EP部及び脱硫酸装置出口部における水銀除去率を右図に示すが、酸素燃焼の方が水銀除去率が高くなっていることが分かる。これは、酸素燃焼運転では、排ガスを再循環することで排ガス中の塩素濃度が高くなり、水銀酸化率が高くなったためと考えられる。

**クインサム炭 空気燃焼と酸素燃焼の比較(EP温度:160℃)**

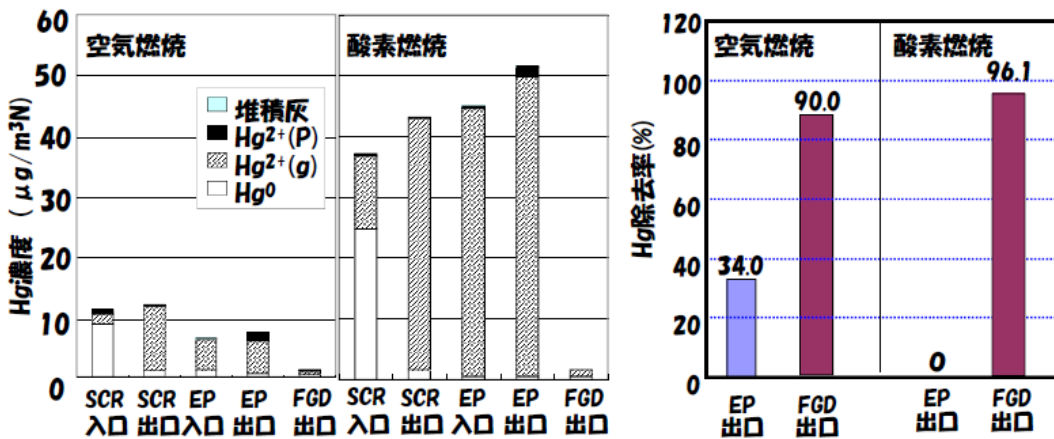


・クインサム炭の場合、酸素燃焼時は、空気燃焼時に比べてHg除去率が向上

図Ⅲ-25 大型燃焼炉試験結果 (酸素燃焼, クインサム炭)

次に、図Ⅲ-26 にパトリオット炭を酸素燃焼した場合の結果を図Ⅲ-26 に示す。パトリオット炭の場合は、酸素燃焼条件の場合、空気燃焼時に比べて EP 部の水銀除去率が低下する結果となった。これは、酸素燃焼時は排ガス中の SO<sub>2</sub> 濃度が増加し、それに伴い SO<sub>3</sub> 濃度が高くなり、水銀の灰への付着を阻害したためと考えられる。

**パトリオット炭 空気燃焼と酸素燃焼の比較(EP温度:160℃)**



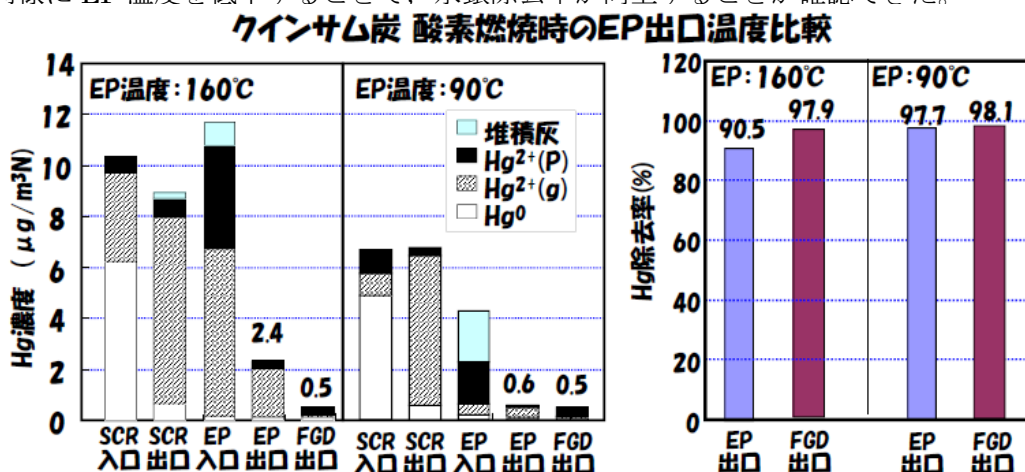
・パトリオット炭では、酸素燃焼時はEP出口における水銀除去率が低下。  
これは、排ガス中のSO<sub>2</sub>及びSO<sub>3</sub>濃度が、酸素燃焼により濃縮され、水銀の灰への付着阻害が増大したためと考えられる。

図Ⅲ-26 大型燃焼炉試験結果 (酸素燃焼, パトリオット炭)

次に、空気燃焼時と同様に、EP 部の温度を低下させた場合の影響について検討した結果を図Ⅲ-27 に示す。EP 部の温度を低下することで、脱硝触媒入口の水銀濃度が低くなっている。これは、EP 部での水銀除去率が向上し、再循環ガスに含まれる水銀量が減少し



たためである。EP 出口及び脱硫装置出口部における水銀除去率を比較すると空気燃焼時と同様に EP 温度を低下することで、水銀除去率が向上することが確認できた。

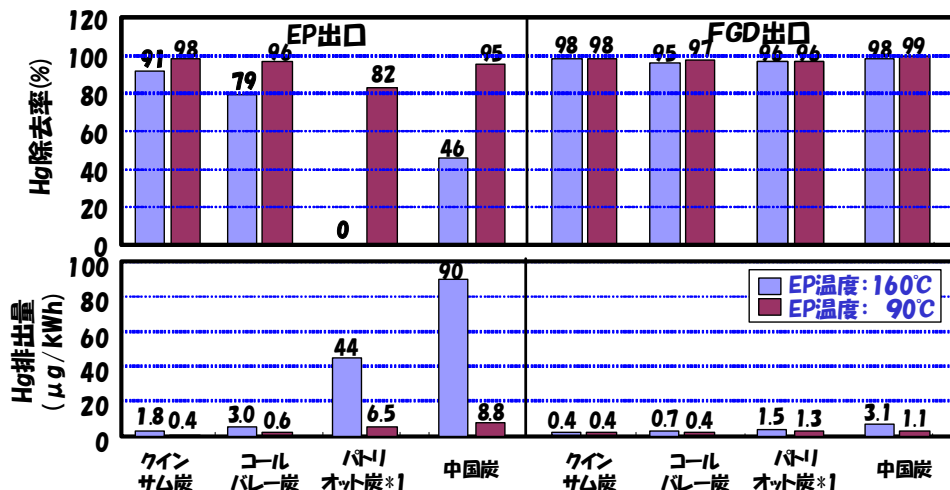


**・集塵器温度低減により、水銀除去率向上を確認**

図III-27 大型燃焼炉試験結果（酸素燃焼，EP 温度の影響）

図III-28 に試験を実施した 4 炭種の結果を示す。いずれの炭種でも、集塵器温度を下げることで水銀除去率が向上することが確認できた。中国炭のような水銀含有量の多い石炭でも、集塵器温度を下げることで水銀除去率が向上でき、目標値である 3 μg/kWh を達成できる見通しを得ることができた。

なお、パトリオット炭は酸素燃焼時は排ガス中の SO<sub>3</sub> 濃度が高くなるため、EP 温度を 90°C に下げた場合、GGH の伝熱管表面に多量の灰が付着した。これは灰中のアルカリ成分によって、凝縮した SO<sub>3</sub> を中和しきれなくなり、灰が酸性となることで灰の付着性が増加したためである。そこで、GGH 上流より、Ca を添加し、灰の付着を抑制した。パトリオット炭の EP 温度 90°C 条件での水銀除去率の向上は、Ca を添加したことによる影響もあると考えられる。



・いずれの炭種でも、集塵器温度を下げることで、水銀除去率が向上。  
 中国炭のような水銀含有量の多い石炭でも、集塵器温度を下げることで水銀除去率を向上でき、目標値である3 μg/kWhを達成できる見通しを得ることができた。  
 \*1:パトリオット炭は排ガス中のSO3濃度が高くなるため、EP温度を90°Cに下げた場合、GGHの伝熱管表面に多量の灰が付着。そのため、GGH上流より、Caを添加。水銀除去率向上は、Ca添加の効果も考えられる。

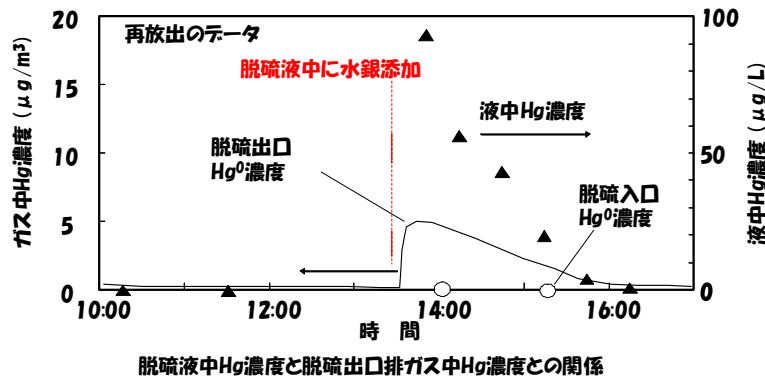
図III-28 大型燃焼炉試験結果（酸素燃焼，各炭種での水銀除去率と排出量）

h) 脱硫装置からの水銀再放出抑制技術

脱硫液中の水銀濃度が高くなった場合、脱硫液中から水銀が再放出し、水銀除去率が低下することが、実機発電プラントにおいても報告されている。

図III-29は、大型燃焼炉試験装置を使用し、脱硫装置の吸収液に水銀を添加することで吸収液中の水銀濃度を増加させて、脱硫装置出口の水銀濃度を計測した結果を示す。脱硫液中の水銀濃度が上昇することで、脱硫装置出口の金属水銀濃度が大幅に増加することが分かる。

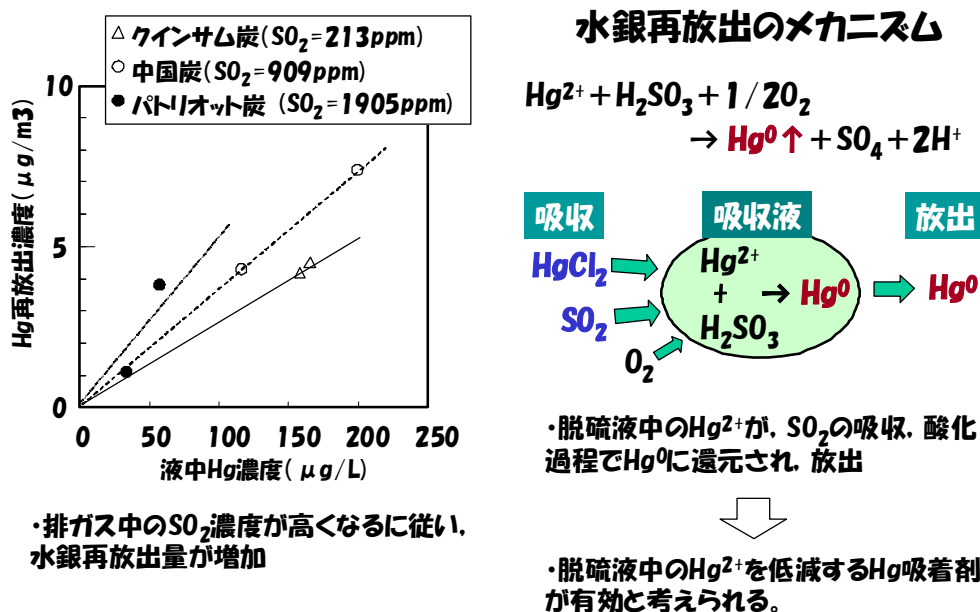
・脱硫液中の水銀濃度が高くなった場合、脱硫液中から水銀が再放出し、大気に放出(水銀除去率が低下)される現象がある。  
 そこで、水銀再放出メカニズムの解明及び再放出抑制技術を検討した。



・水銀再放出を模擬するため、脱硫液中に水銀を添加。  
 ・脱硫液中の水銀濃度が上昇すると、脱硫装置出口のHg0濃度が大幅に増加する。

図III-29 脱硫装置からの水銀再放出抑制技術

図Ⅲ-30 に排ガス中の SO<sub>2</sub> 濃度が異なる 3 炭種で脱硫液中水銀濃度と水銀再放出濃度を測定した結果を示す。排ガス中の SO<sub>2</sub> 濃度が高くなるに従い、水銀再放出量が増加することが分かる。これらの結果より、脱硫液より右図に示すメカニズムで水銀が再放出していると考えられる。脱硫吸収液は、脱硫塔内を落下する過程で SO<sub>2</sub> を吸収し、液中で H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> となる。この H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> が酸化される際に液中の酸化水銀を還元し、金属水銀として排ガス中に放出している。そのため、水銀再放出を抑制する方法として、脱硫液中の酸化水銀を低減する Hg 吸着剤が有効と考えられる。



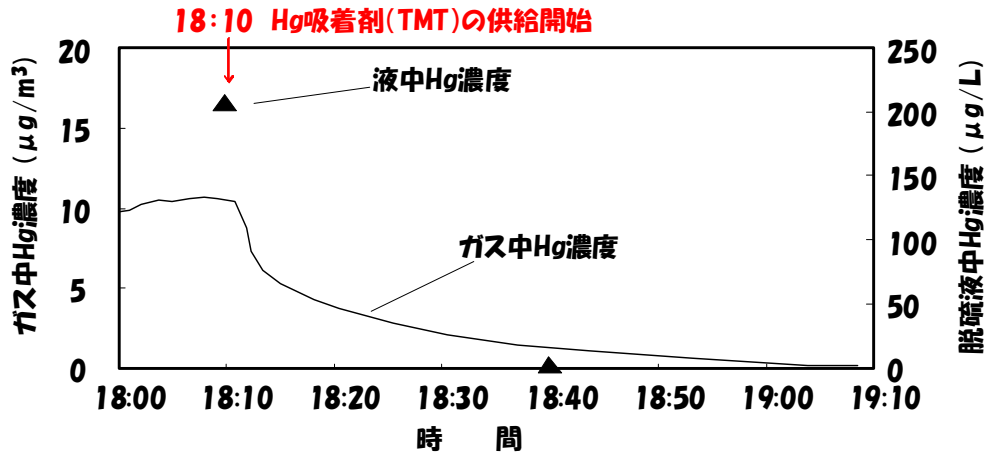
図Ⅲ-30 脱硫装置からの水銀再放出抑制技術（メカニズム）

図Ⅲ-31 に水銀吸着剤として、TMT を使用した場合の再放出抑制効果について検証した結果を示す。予め、脱硫液中の水銀濃度を高くすることで、脱硫装置出口部の排ガス中金属水銀濃度が高くなる状態を作成し、水銀吸着剤を脱硫液中に添加した。水銀吸着剤添加と同時に脱硫装置出口排ガス中の金属水銀濃度は低下することが確認できた。

脱硫装置から水銀再放出を抑制する方法としては、脱硫装置の上流部すなわち集塵部で水銀を除去する方法が有効であるが、装置の改造等が必要となる。装置の改造を必要としない方法として、上記の水銀添加剤を使用する方法も有効であると考えられる。



・脱硫液中の水銀を効率よく除去するため、水銀吸着剤の効果を検証



Hg吸着剤によるHg再放出低減効果

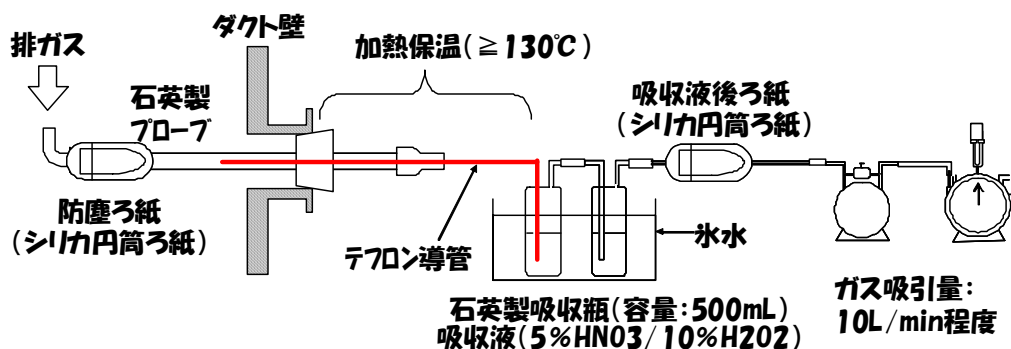
・Hg吸着剤を添加することで、脱硫液中Hg濃度が低下し、それに伴い脱硫装置からのHg再放出量が低下することを確認。

図Ⅲ-31 脱硫装置からの水銀再放出抑制技術

#### 2.4 排ガス中 B,Se 測定方法の確認と機器分配特性の評価

平成 21 年 8 月に実施した中間評価分科会でのコメントに基づき、標準化グループで規定した図Ⅲ-32 に示す B,Se の測定法に従って、大型燃焼炉試験装置で排ガス中の B,Se を測定し、その妥当性を評価すると同時に、各機器における B,Se の分配特性を検討した結果について述べる。

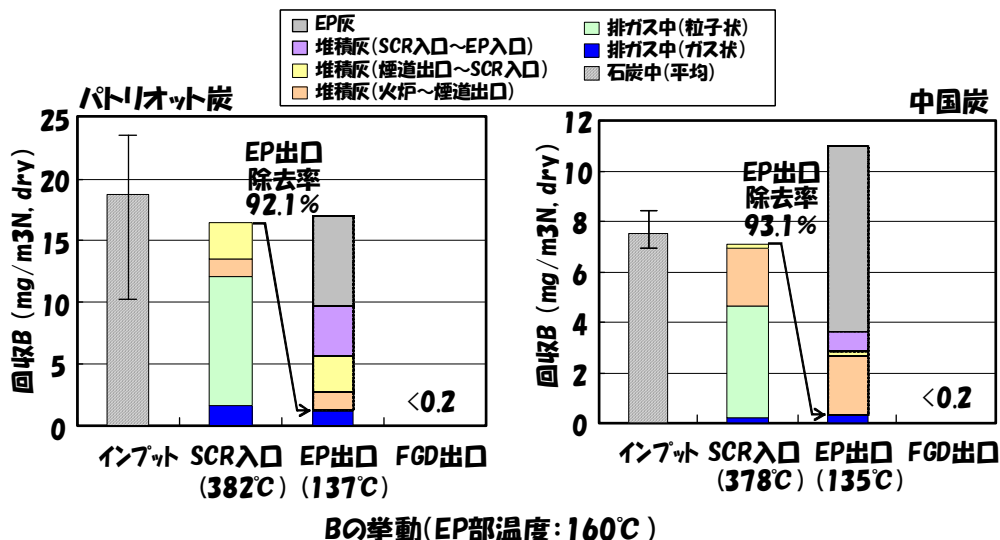
・標準化グループに準拠した方法で、大型燃焼炉排ガスを測定



図Ⅲ-32 排ガス中 B,Se 測定方法の確認と機器分配特性の評価 (大型燃焼炉)

a) 測定結果 (B)

パトリオット炭と中国炭を燃焼した場合のホウ素(B)の測定結果を図III-33 に示す。排ガス中の形態別 B 及び各ダクト中に堆積した灰と EP 灰中の B 量を測定した結果を図中に記載している。全体のマスバランスは取れており、精度良く B を測定できることが確認できた。B の分配特性については、脱硝触媒入口部で大部分が灰粒子側に移行しており、集塵器で約 90%が除去され、残りの B は湿式脱硫装置で除去されることが分かった。これらの結果はパトリオット炭と中国炭で同様の結果であり、炭種による差は小さいと考えられる。



- ・排ガス中の形態別B及び堆積灰中のB量を測定し、精度良くBを測定可能なことを確認
- ・BはSCR入口部で大部分が灰粒子側に移行しており、集塵部で大部分(約90%)が除去可能であり、また、残りのBは、FGD部で除去される。
- ・パトリオット炭と中国炭では、同様の傾向となった。

図III-33 排ガス中 B,Se 測定方法の確認と機器分配特性の評価

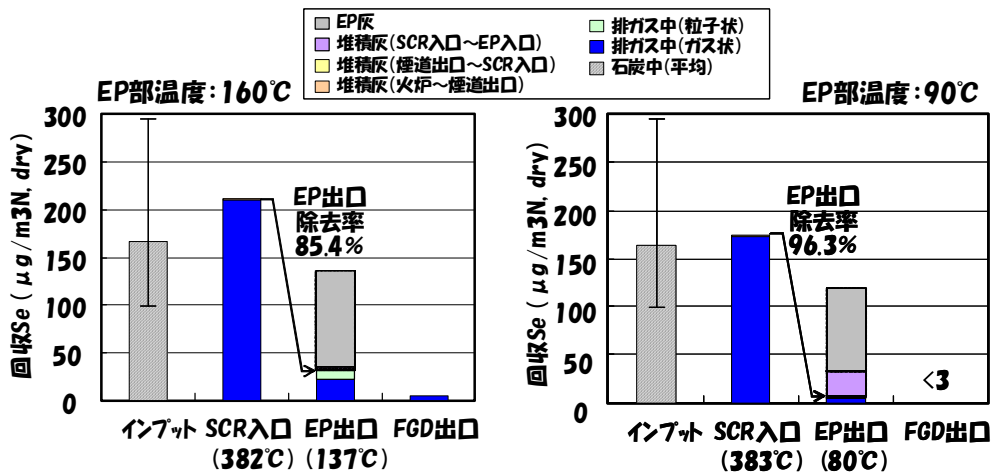
(大型燃焼炉, B 測定結果)

b) 測定結果 (Se)

次に、パトリオット炭を燃焼した場合のセレン(Se)の測定結果を図III-34 に示す。排ガス中の形態別 Se 及び堆積灰中の Se 量を測定し、精度良く Se を測定可能なことが確認できた。

Se の脱硝触媒入口部で大部分がガス状であるが、ガス温度の低下とともに灰粒子側に移行し、EP 部で 85%が除去され、さらに FGD 部でほとんどが除去可能であることが確認できた。

また、EP 部の温度を 90℃に下げた場合の測定結果を右図に示すが、脱硝触媒から EP 入口間での Se の灰への移行割合が増加し、EP 部での除去率が増加することが分かった。



Seの挙動(パトリオット炭)

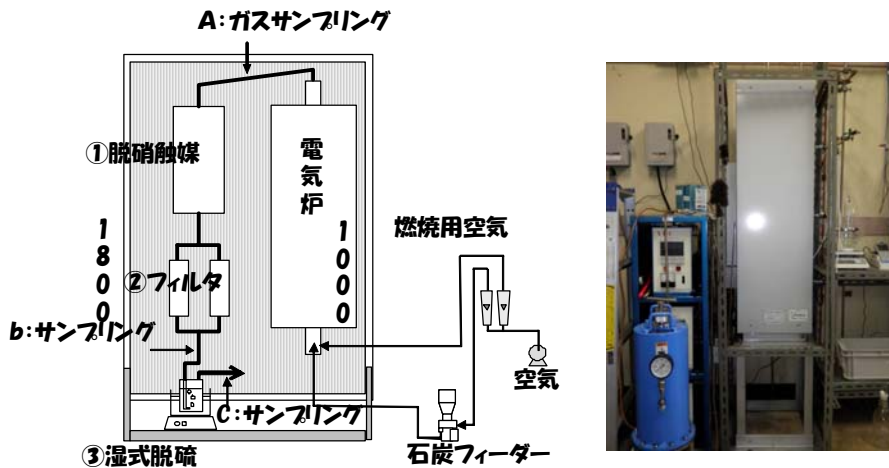
- ・排ガス中の形態別Se及び堆積灰中のSe量を測定し、精度良くSeを測定可能なことを確認
- ・SeはSCR入口部で大部分がガス状であるが、ガス温度の低下とともに灰粒子側に移行し、EP部で85%が除去され、さらにFGD部でほとんどが除去可能であることが確認できた。
- ・EP部のガス温度を90℃に下げること、SCRからEP入口間での灰への移行割合が増加し、EP部での除去率が増加する。

図Ⅲ-34 排ガス中 B,Se 測定方法の確認と機器分配特性の評価  
(大型燃焼炉, Se 測定結果)

## 2.5 基礎試験による排ガス中 B,Se の挙動解明 (再委託先: 秋田大学)

排ガス中の B,Se 分配メカニズムを詳細に検討するため、基礎試験装置を用いて集塵器温度の影響、脱硫装置運転条件の影響について試験を実施した結果を以下に示す。

基礎試験装置は、図Ⅲ-35 に示すように、石炭を電気炉で燃焼し、発生した排ガス及び灰中の B,Se を測定した。電気炉の後流に実機の電気集塵機に相当するフィルタを設置し、この部分のガス温度を変化させて、B,Se の挙動を評価した。

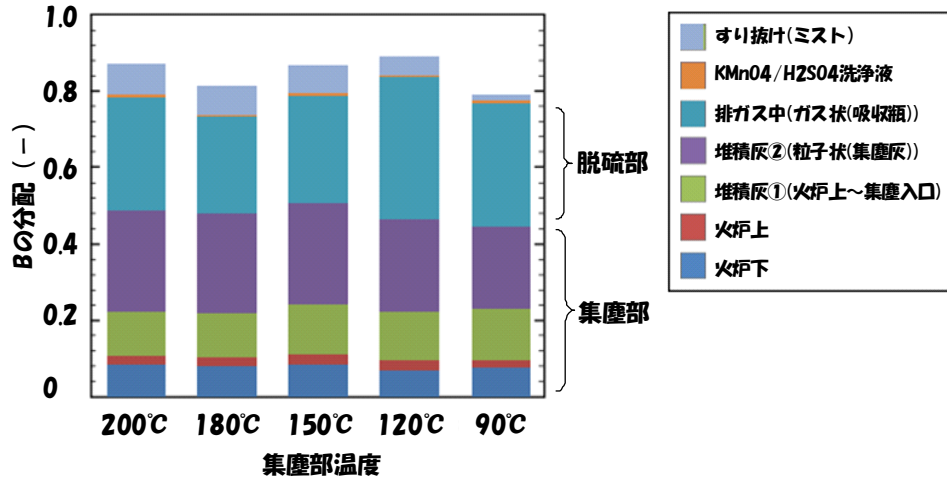


- ・石炭(パトリオット炭)を電気炉で燃焼し、発生した排ガス及び灰中のB,Seを測定。
- ・フィルタ部(実機では電気集塵機に相当)のガス温度を変化させ、B,Seの挙動を評価。

図Ⅲ-35 基礎試験による排ガス中 B,Se の挙動解明 (装置概要)

a) 試験結果 (B)

集塵部の温度を 90~200℃と変化させて、B を測定した結果を図III-36 に示す。B は約 50%が灰に付着しており、フィルタ部で除去され、ガス温度の影響はほとんどないことが分かる。残りのホウ素は、脱硫部でほとんど除去されることが分かる。

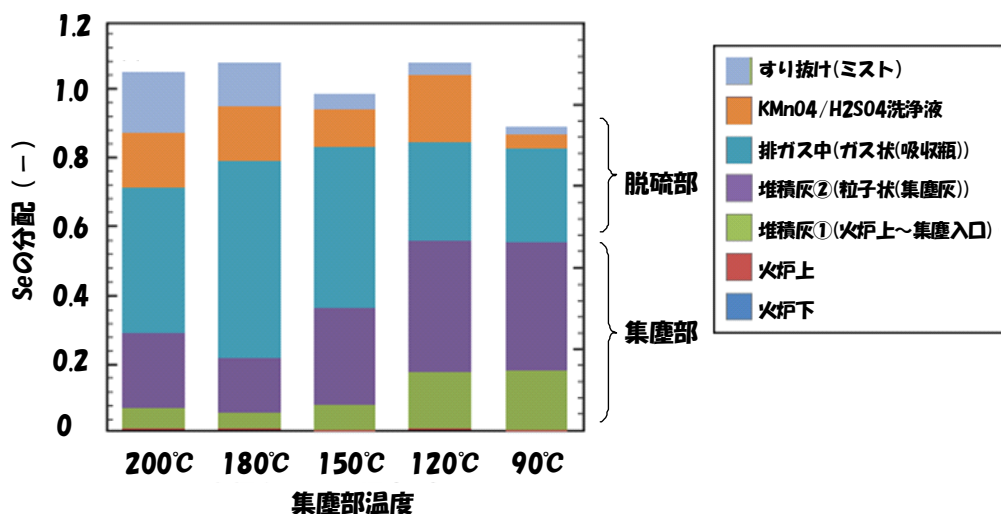


- ・ホウ素(B)は、およそ50%が灰に付着しており、フィルタ部で除去される。
- ・灰への付着量は、フィルタ部の温度を変えても変化しない。
- ・残りのホウ素は、脱硫部でほとんどが除去されることが分かる。

図III-36 基礎試験による排ガス中 B,Se の挙動説明 (B 測定結果)

b) 試験結果 (Se)

同様に集塵部の温度を 90~200℃と変化させて、Se を測定した結果を図III-37 に示す。Se は 20~60%が灰に付着しており、フィルタ部で除去されることが分かる。Se の場合はフィルタ部の温度を下げることで、灰への付着割合が増加しており、集塵器のガス温度を下げることで水銀と同様に除去率の向上が見込まれる。フィルタ部を通過した残りの Se は、脱硫部でほとんど除去されることが分かる。

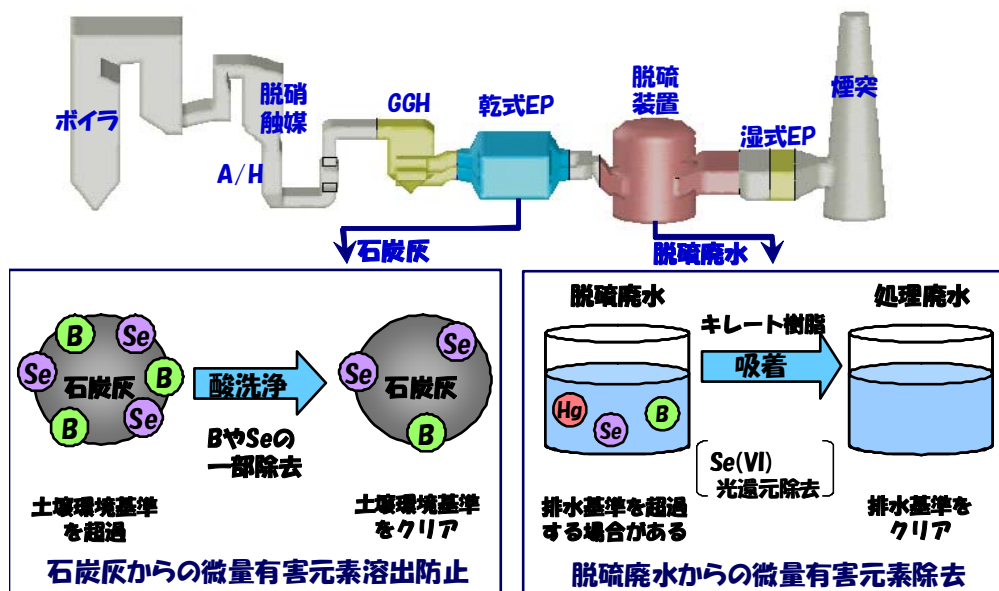


- ・セレン(Se)は、20~60%が灰に付着しており、フィルタ部で除去される。
- ・フィルタ部の温度を下げることで、灰への付着割合が増加しており、集塵部のガス温度を下げることで、集塵部でのSe除去率を向上させることが可能。
- ・残りのセレン(Se)は、脱硫部でほとんどが除去されることが分かる。

図III-37 基礎試験による排ガス中のB,Seの挙動説明 (Se測定結果)

## 2.6 廃水処理技術の開発 (再委託先: 鹿児島大学)

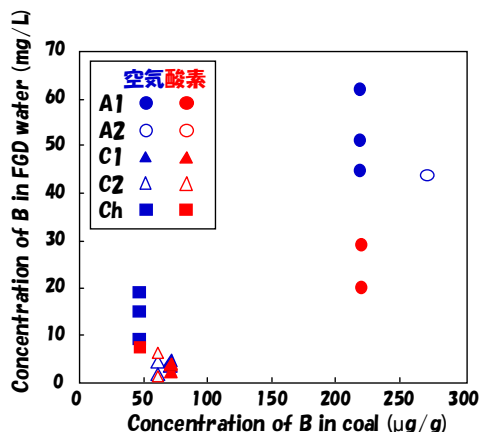
図III-38に示すように、排ガス中から除去した水銀(Hg)、ホウ素(B)、セレン(Se)などの微量成分は、EP灰や脱硫廃水に含まれることとなる。そこで、石炭灰からの微量有害元素の溶出防止と脱硫廃水からの微量有害元素除去技術について検討した。



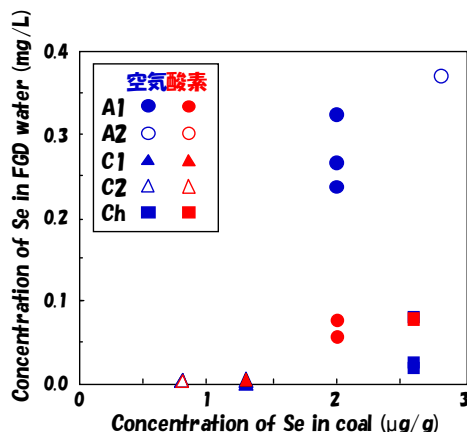
図III-38 廃水処理及び石炭灰からの微量有害元素溶出処理技術の開発

a) 廃水処理技術の開発

図Ⅲ-39 左に、石炭中の B 濃度に対する FGD 液中の B 濃度のプロットを示す。石炭中の B 濃度が増加すると、FGD 液中の B 濃度も増加した。図右に、石炭中の Se 濃度に対する FGD 液中の Se 濃度のプロットを示す。B の場合と同様な傾向を示したが、中国炭 (Ch)のみ、石炭中の Se 濃度が高いにもかかわらず、FGD 吸収液濃度は非常に低かった。これは中国炭の灰分が非常に高いため、石炭より放出された Se が灰に吸着し、FGD まで到達しなかったと考えられる。



石炭中濃度と脱硫廃水中濃度 (B)



石炭中濃度と脱硫廃水中濃度 (Se)

- ・石炭中濃度が高い場合ほど、脱硫廃水中濃度も高い傾向
- ・脱硫廃水中濃度： 空気燃焼 > 酸素燃焼

図Ⅲ-39 石炭中 B,Se 濃度と脱硫廃水中 B,Se 濃度との関係

実ガス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により、各種吸着剤の B,Hg,Se の除去性能を評価した結果を図Ⅲ-40 に示す。B については、N-methylglucamine 繊維(GRY-L)が最も高い除去率(95%)を示し、CRB02 と CRB05 も高い除去能力をもっていた。これらの吸着剤を用いると、模擬 FGD 液中の B 濃度を排水基準以下まで下げることができた。

活性アルミナ以外の吸着剤は、模擬 FGD 液中の Hg を効率的に除去した。B と Hg の同時除去という観点から考えると、CRB20 が最も優れている。

Se については、IX8 がある程度の除去能力を示したが、それ以外の吸着剤はほとんど除去能力を持たなかった。Se(VI)は、構造の類似している SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が大過剰共存している場合には、除去は困難であると言われている。FGD 液からの Se(VI)除去には、光触媒還元等が有効である。



- ・実ガス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。
- ・キレート樹脂を用いることで、B、Hgを80%以上除去できることを確認。

吸着法による模擬 FGD 液からの有害微量元素除去

吸着材の種類	% removal of element		
	B	Hg	Se
CRB02	88	98	0
CRB05	82	94	0
GRY-L	95	86	0
CR11	0	100	3
CR20	0	84	0
1X8	0	100	48
Activated alumina	14	28	18
Activated carbon	12	99	3

図Ⅲ-40 吸収剤による脱硫廃水中 B,Se,Hg 除去特性評価

b) 石炭灰からの有害微量元素の溶出

図Ⅲ-41 に大型燃焼炉の試験で得られた石炭灰を用い、環境庁告示 46 号の溶出試験を行った結果を示す。空気燃焼時の石炭灰については、埋立基準を超過することはなかった。土壤環境基準については、B,Se のほとんどの場合が超過した。酸素燃焼時の石炭灰では、特に排ガス中の SO<sub>2</sub> 濃度が高い Pa 炭(パトリオット炭)で As などの重金属の溶出量が増加した。これは、酸素燃焼により排ガス中の SO<sub>2</sub> 及び SO<sub>3</sub> 濃度が濃縮されることで、灰中にも多量の硫酸が含まれることとなる。そのため、溶出液の pH が低下することとなり、重金属イオンの溶出が抑制されたと考えられる。

石炭灰(大型燃焼炉)からの溶出試験結果(環境庁告示46号)

単位：mg/L

溶出元素	Co-Air	Qu-Air	Ch-Air	Pa-Air	Co-Oxy	Pa-Oxy	土壤環境基準	埋立基準
As	ND	0.007	ND	0.003	ND	0.6	0.01	0.3
B	6.6	8.0	3.4	45.6	4.3	85.2	1	
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.3
Cr	1.1	0.9	0.8	0.6	1.0	4.4	0.05(6値)	0.3(6値)
Hg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0005	0.005
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.3
Se	0.04	0.08	0.2	0.1	0.04	0.04	0.01	0.3

空気燃焼 (Air)

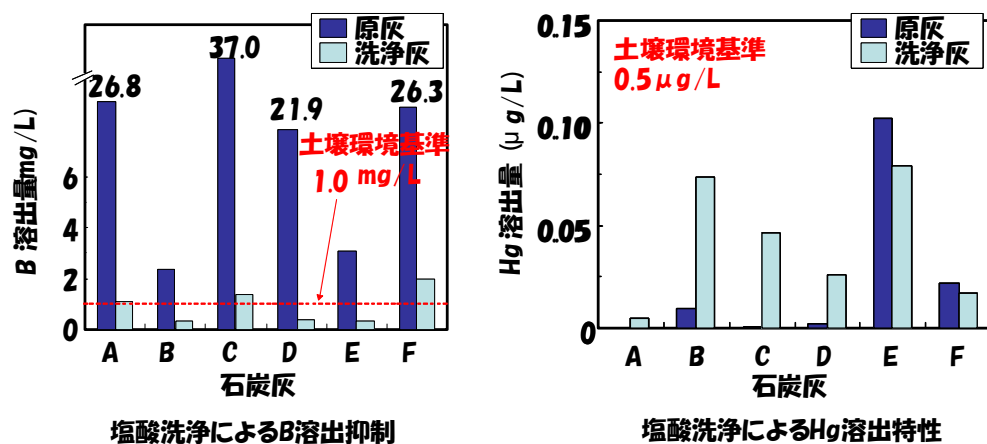
- ・ B、Seが土壤環境規準を超過。埋立基準は満足。

酸素燃焼 (Oxy)

- ・ Pa炭など高硫黄炭の灰では、Asの溶出。

図Ⅲ-41 石炭灰 (大型燃焼炉) からの溶出試験結果

土壤環境基準を満足するため、酸洗浄による溶出防止法を検討した結果を図Ⅲ-42 に示す。0.1M 塩酸を用いて洗浄を行った後の溶出試験結果を図左に示すが、酸洗浄により B の溶出を低く抑えることができることが確認できた。また、酸洗浄により水銀の溶出量が土壤環境基準値以上に増加しないことを確認した。



**・B(ホウ素)の溶出防止技術として、0.1M塩酸洗浄の効果及び水銀の溶出特性への影響小を確認**

図Ⅲ-42 酸洗浄による B 溶出防止技術

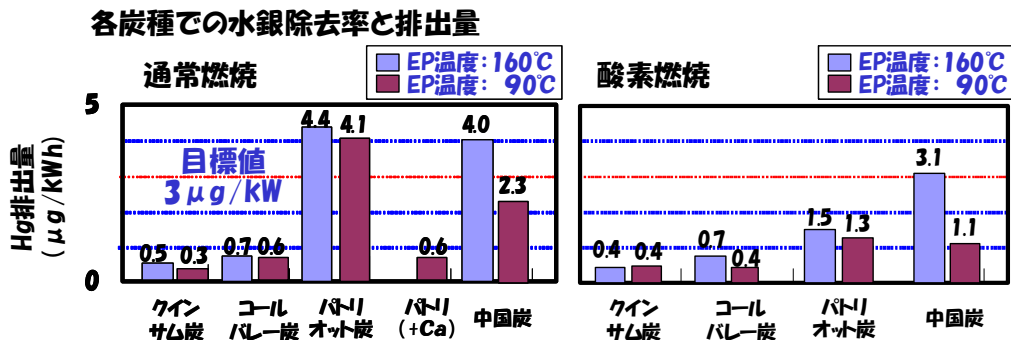


## 2.7 まとめ

まとめを図Ⅲ-43に示す。ラボ試験，小型炉試験結果により，水銀の高度除去に必要なシステム構成を選定し，大型燃焼炉試験により，上記システム評価を実施し，目標値である水銀排出量 $3\mu\text{g}/\text{kWh}$ 以下を達成できることを確認した。

脱硫廃水中の有害元素除去技術として，キレート繊維によるHg,B等の有害元素除去を確認した。

さらに，基礎試験により，石炭燃焼時のB,Se放出挙動及び灰粒子への付着特性を評価した。



- ・ラボ試験，小型炉試験により，高度除去に必要なシステム構成(脱硝触媒+集塵器+脱硫装置)を選定。
- ・大型燃焼炉試験により，上記システム評価を実施し，目標値である水銀排出量 $3\mu\text{g}/\text{kWh}$ 以下を確認

**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

**基礎試験によるB,Seの配分特性評価：**  
基礎試験により，石炭燃焼時のB,Se放出挙動及び灰粒子への付着特性評価

図Ⅲ-43 成果のまとめ

## IV. 実用化の見通し（公開版）

### 1. 成果の実用化可能性

北米では発電所から排出される水銀量の規制強化が進んでいる。カナダの $3\ \mu\text{g/kWh}$ だけでなく、米国においては、EPAより $3.6\ \mu\text{g/kWh}$ の規制が施工される予定であり、州ごとに見るとさらに厳しい規制が設けられている。

表 米国での水銀規制動向

#### **National Emission Standard for HAP (2011/3/16. EPA提案)**

<b>Mercury</b>	<b>0.008lb/GWh(Coal-fired Unit&gt;8300Btu/lb) (3.6 <math>\mu\text{g/kWh}</math>)</b>
----------------	------------------------------------------------------------------------------------------

このような状況に対し、当社では、北米などで本研究の成果を学会等でPRすると同時に、日立グループ会社であるHitachi Power Systems Americaを通じて、北米を中心とした発電所への微量成分除去技術のPRを進めており、実用化の可能性は高い。

また、中国では、現在石炭火力の増設が急ピッチで進んでいる。環境規制については、近年SO<sub>2</sub>やNO<sub>x</sub>除去だけでなく、Hgの放出規制についても注目されるようになっていく。当社では、中国への環境設備をPRする際に、本研究の成果も合わせてPRを実施しており、今後、急発展が見込まれる東アジアにおいても実用化の可能性は高い。

### 2. 実用化までのシナリオ

2007年～2009年度において、微量元素の高度除去技術に関する基本原理を確立した後、2009年～2010年度に大型燃焼炉を用いた試験により基礎技術を確立した。同時に、実用化検討及び国際会議等でのPR、北米や中国等の発電所へのPRを実施中である。さらに、2012年度より、本研究成果の事業化検討を実施し、2015年をめどに実機適用を行う予定である。

また、酸素燃焼を対象としたシステムにおいても、本研究成果をもとに、酸素燃焼システムが実用化されると考えられる2015～2020年をターゲットとして事業化を図る予定である。



## V. 成果普及について

### (1) 特許出願状況

特許出願件数：7件

出願日	出願番号	名 称
2009.02.02	P2009-021630	酸素燃焼用石炭焚きボイラの排ガス処理装置と方法
2009.11.25	P2009-267914	酸素燃焼システムにおける排ガス処理装置
2009.12. 9	P2009-279419	酸素燃焼方式の排ガス処理装置と該排ガス処理装置の運用方法
2010.03.17	P2010-061420	ボイラフロント
2010.05.18	P2010-114020	排煙脱硫装置と燃焼システムと燃焼方法
2011.01.11	P2011-003360	排ガス処理システム
2011.01.17	P2011-007167	排ガス処理システム

### (2) 外部発表

研究発表

学会発表（国内）：13件

学会発表（海外）：11件

投稿論文

論文投稿（査読付，海外）：4件

### 研究発表 学会発表(国内) (1/2)

日付	発表機関	タイトル
2009.11.27	第46回日本エネルギー学会 石炭科学会議	湿式排煙脱硫廃水からの有害微量元素の除去
2009.11.27	第46回日本エネルギー学会 石炭科学会議	石炭灰からの有害微量元素の溶出挙動と溶出防止
2010.3.17	第44回日本水環境学会年会	石炭火力発電の排煙脱硫廃水からの有害微量元素除去
2010.3.17	第44回日本水環境学会年会	石炭灰の洗浄による有害微量元素の除去と溶出防止
2010.3.18	21年度日本水環境学会九州 支部研究発表会	湿式排煙脱硫廃水中の有害元素とその除去法開発
2010.3.18	21年度日本水環境学会九州 支部研究発表会	石炭灰からの微量有害元素溶出とその防止法開発

研究発表 学会発表(国内) (2/2)

日付	発表機関	タイトル
2010.8.2	第19回日本エネルギー学会大会	湿式排煙脱硫廃水中のホウ素やセレン等の除去
2010.9.21	第47回日本エネルギー学会石炭科学会議	湿式排煙脱硫廃水に含まれる難除去性セレン除去法の開発
2010.9.21	第47回日本エネルギー学会石炭科学会議	石炭燃焼システムにおける湿式排煙脱硫廃水の分析と有害微量元素除去
2011.3	化学工学会第46年会	石炭燃焼炉における排ガス中微量元素除去技術の検討
2011.3.18	日本水環境学会年会	洗浄剤による石炭灰からの有害元素溶出抑制
2011.8.9	第20回日本エネルギー学会大会	石炭燃焼灰に含まれる微量元素の溶出とその抑制
2011.10.25	第48回日本エネルギー学会石炭科学会議	1.5MWthパイロット試験設備における石炭排ガス中のホウ素、セレンの挙動評価

研究発表 学会発表(海外) (1/3)

日付	発表機関	タイトル
2009.4.23~24	MEC6(Mercury Emissions from coal, 6 <sup>th</sup> International Experts Workshop)	Advanced AQCS for Controlling Mercury
2009.10.19	3 <sup>rd</sup> IWA-ASPIRE Conference & Exhibition	Removal of arsenic and selenium compounds from aqueous media by using TiO <sub>2</sub> photocatalytic reaction
2010.6.8	The 35 <sup>th</sup> International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems	Study of Mercury Behavior in Flue Gas of Oxy-fuel Combustion
2010.6.14	Mercury Emissions from coal, 7 <sup>th</sup> International Experts Workshop	Analysis and Cleaning Technologies for Mercury and Other Hazardous Trace Elements in Coal

**研究発表 学会発表(海外) (2/3)**

日付	発表機関	タイトル
2010.6.16	Mercury Emissions from coal 7 <sup>th</sup> International Experts Workshop	Advanced AQCS for Controlling Mercury
2010.6.25	1 <sup>st</sup> Water and Environment Technology Conference 2010	Removal of selenium(VI) from FGD wastewater by use of photocatalytic reduction
2011.1.26	Special Workshop on SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , Hg and Boiler Corrosion Issue Under Oxyfuel Combustion Condition	Advanced AQCS for Oxy-fuel Combustion System: Controlling Mercury & SO <sub>3</sub>
2011.4.14	VDI Academic Forum Measurement and Reduction of Mercury Emission	Advanced AQCS for Oxy-Fuel Combustion System: Controlling of Mercury

**研究発表 学会発表(海外) (3/3)**

日付	発表機関	タイトル
2011.6.7	The 36 <sup>th</sup> International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems	Development of Mercury and SO <sub>3</sub> Control Technology using Gas Cooler in Oxy-fuel Combustion System
2011.9.13	28 <sup>th</sup> International Pittsburgh Coal Conference	Analysis of Trace Hazardous Elements in Flue Gas Desulfurization Water and the Removal of These Elements from Water
2011.9.14	2 <sup>nd</sup> International Oxy-fuel Combustion Conference	Study of Hg and SO <sub>3</sub> Behavior in Flue Gas of Oxy-fuel Combustion System



投稿論文 論文投稿<査読付>(海外)

日付	発表機関	タイトル
2010.11	International Journal of Greenhouse Gas Control	Study of Hg and SO <sub>2</sub> Behavior in Flue Gas of Oxy-fuel Combustion Condition
2011.3	Journal of Water and Environment Technology, 9, 13-19	Removal of selenium (VI) from simulated wet flue gas desulfurization wastewater by use of photocatalytic reduction
2011.7	Energy & Fuels, 25, 3568-3573	Analysis of Trace Elements in Flue Gas Desulfurization Water in Coal Combustion System and Removal of Boron and Mercury from the Water
投稿中	Journal of Water and Environment Technology	Elution of Arsenic, Boron, Chromium and Selenium from Acid Washed-Coal Fly Ash