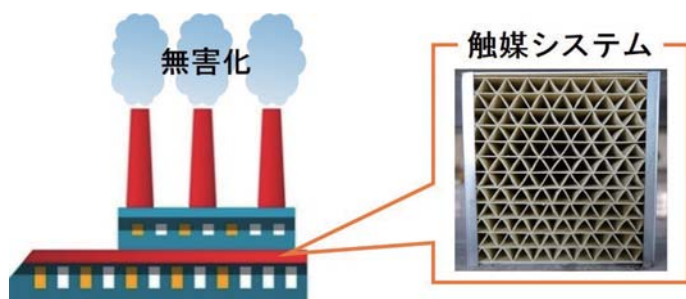


石炭焚き火力発電所向け水銀酸化触媒の開発

Development of Mercury Oxidation Catalyst for Coal-fired Power Plant



西 亜 美	Tsugumi Nishi	①
伊 藤 勉	Tsutomu Ito	①
庄 野 恵 美	Emi Shono	①
日 数 谷 進	Susumu Hikazudani	②
日 野 なおえ	Naoe Hino	②

あらまし

石炭焚き火力発電所等の水銀排出規制に対応すべく、高水銀酸化能かつ低SO₂酸化能を有する脱硝触媒を開発した。脱硝触媒は酸化能も有しているため、水銀酸化能を向上させようとする、排ガス中に含まれるSO₂からSO₃への酸化反応も促進される。SO₃は脱硝で使用する還元剤のNH₃と反応し、その生成物が触媒の劣化や触媒層の後流機器の腐食や閉塞を招く恐れがある。そこで、当社製品であるV/TiO₂系脱硝触媒を3層構造に改良し、脱硝・水銀酸化・SO₂酸化の反応速度の差を利用して反応を制御した。その結果、V/TiO₂系脱硝触媒と比較して、脱硝性能は維持しつつ、水銀酸化能を約3倍向上させ、SO₂酸化能を1/10倍まで大幅に低減させることができた。また、SO_x耐性や熱耐性、摩耗強度、アルカリ被毒耐性は実機で実績のあるV/TiO₂系脱硝触媒と同等以上であり、実機に適用可能な触媒を開発できた。

Abstract

Hitachi Zosen developed a DeNO_x-catalyst for high mercury oxidation and low SO₂ oxidation to comply with mercury emission regulations from coal-fired power plant, etc. Because the oxidation ability of the catalyst has been increased, not only mercury oxidation but also reaction from SO₂ to SO₃ is promoted. SO₃ reacts with NH₃ as a reducing agent used for DeNO_x, so the products cause catalyst deterioration, corrosion and blockage in the device downstream of the catalyst layer. Therefore, the reactions were controlled by improving the V/TiO₂ DeNO_x-catalyst to a three-layer structure and utilizing the difference in reaction rate between DeNO_x, mercury oxidation and SO₂ oxidation. As a result, compared with the V/TiO₂ DeNO_x-catalyst, DeNO_x-activity was retained, mercury oxidation was increased approximately 3 times, and SO₂ oxidation was greatly reduced to 1/10. In addition to that, durability was the same or better than that of a V/TiO₂ DeNO_x-catalyst, so the catalyst can be used in actual facilities.

1. 緒言

石炭焚き火力発電所等から排出される燃焼排ガス中には、窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)以外にも、石炭燃料由来の水銀が含まれている。運用コストの面からより安価な石炭の使用が望まれるが、安価な石炭ほど粗悪で水銀の含有量が多い傾向にある。排出された水銀は、大気から地面に漂着すると、微生物によって神経毒性のあるメチル水銀に変化する。メチル水銀は食物連

鎖を通してプランクトンから大きな魚へと濃縮される。その結果、高濃度のメチル水銀が蓄積された魚介類を人間が食すことで、害を及ぼされる危険性がある¹⁾。

以上の問題から、各国で水銀排出量が規制されている。米国では水銀・有害大気汚染物質基準MATS (Mercury & Air Toxic Standards) により、発電プラントからの水銀排出量の90%低減が求められている。また、日本国内では水銀の排出に関する規制「水俣条約」が2017年10月より施行された。このように各国で規制が開始されたことから、水銀除去技術についての関心が高まってきている。

実機で用いられている水銀除去技術を以下に示す²⁾。

(a) 活性炭吹込みによる吸着除去

① 技術研究所 ものづくり基盤研究センター

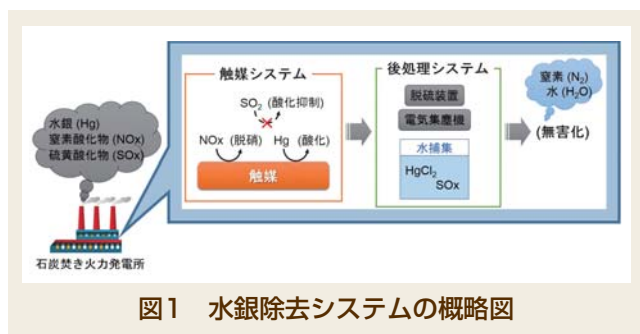
② 機械事業本部 船用機器・脱硝ビジネスユニット 脱硝技術部

(b) 液体キレートによる除去

(c) 活性炭吸着塔による除去

(a) ~ (c) の方法における水銀除去率は90 %程度と高いものの、活性炭や液体キレート等の高価な薬剤を連続的に投入する、また、活性炭の水銀吸着量が飽和すると交換あるいは再生しなければならないため、ランニングコストが掛かる。そこで、高価な薬剤を使用せず、交換や再生の頻度が少なく水銀を除去できる触媒の設置が期待されている。

触媒による水銀除去方法を図1に示す。火力発電所等からの排ガス中に含まれる水銀は、粒子状水銀 (Hg_p)、酸化水銀 (Hg^{2+})、金属水銀 (Hg^0) の3形態が存在する。 Hg_p は電気集塵機等で捕集可能である。また、 Hg^{2+} は反応性に富んでおり、塩素等のハロゲンと反応して水溶性のハロゲン化物を形成するため、後処理で水に溶解させて捕集することが可能である。一方、 Hg^0 は反応性に乏しく、排ガス処理装置での捕集はほぼ不可能である。3形態全てのHgを除去するには、 Hg^0 を触媒で酸化し、反応性に富む Hg^{2+} に変化させて水捕集可能な形態にする必要がある。そこで本開発では、石炭焼き火力発電所等の水銀排出規制に対応できる触媒の開発を行った。

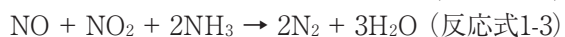


2. 開発概要

2.1 触媒構造設計

火力発電所や焼却炉等の陸用で実績のある当社製品の脱硝触媒 (以下、従来品) は、脱硝反応 (反応式1-1 ~ 1-3) 以外に Hg^0 を Hg^{2+} に酸化させる機能 (反応式2) と、二酸化硫黄 (SO_2) を酸化させる機能 (反応式3) も有している。排ガス中に含まれる SO_2 が触媒上で三酸化硫黄 (SO_3) に酸化されると、脱硝で還元剤として使用されているアンモニア (NH_3) と反応して硫酸アンモニウム ($(NH_4)_2SO_4$) や硫酸水素アンモニウム (NH_4HSO_4) が生成する (反応式4-1,4-2)。これらの生成物は触媒性能の低下のほか、触媒層の後流機器の腐食や閉塞を招く恐れがある。そこで、本開発では従来品を改良することで、脱硝性能を維持しつつHg酸化能は向上させる一方、 SO_2 酸化能は低減させた相反する特性を併せ持つ触媒を開発することにした。

<脱硝反応>



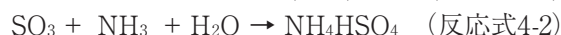
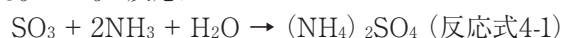
<Hg酸化反応>



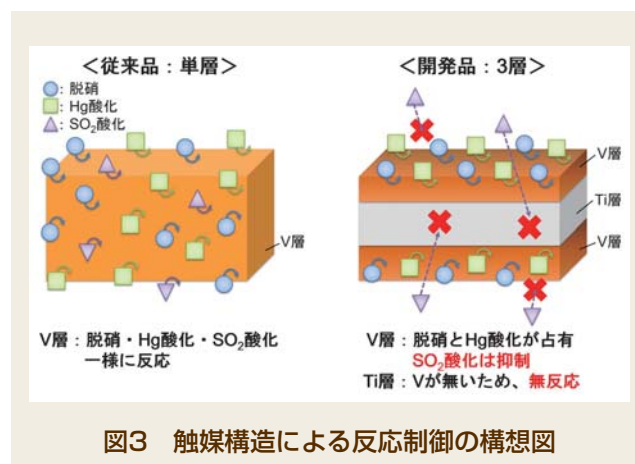
< SO_2 酸化反応>



< SO_3 と NH_3 の反応>



従来品は、チタニア (以下、 TiO_2) を担体として活性成分のバナジウム (以下、V) とタングステン (以下、W) が触媒全体に均一に担持された単層構造である。一方、新たに開発した触媒 (以下、開発品) は、触媒全体のV量を従来品の1/2倍に減らし、触媒表面のみに活性成分Vを偏在担持させた3層構造触媒である (図2)。図3に反応速度の違いを利用した反応制御の構想図を示す。開発品は触媒表面のみにVを偏在担持してV層を薄くした後に、適切なV密度に調整する。その結果、触媒表面のVは反応速度の速い脱硝とHg酸化の反応で占有され、反応速度の遅い SO_2 酸化反応が抑制される。一方、触媒内部にはVがないため、反応が起きない。このようにして、脱硝とHg酸化を優先的に反応させ、 SO_2 酸化が抑制されるよう試みた³⁾。



3. 触媒性能

3.1 3層構造触媒の作製方法と評価方法

開発品の3層構造は、当社独自の製法で作製した。図4に示す触媒の断面画像のとおり、Ti層の上下にV層がある3層構造になっていることが確認できる。以後、V層厚みはTi層の上下にあるV層それぞれの厚みの合計を表す。

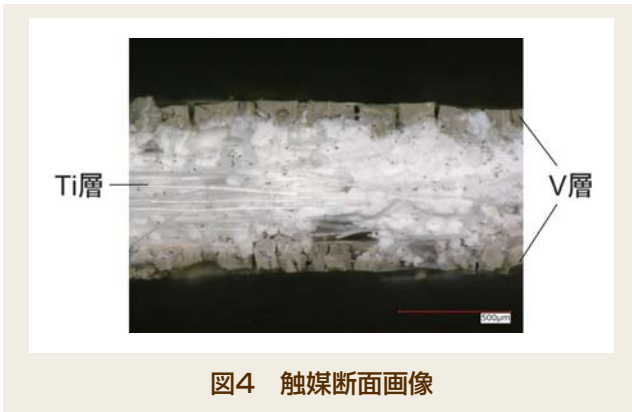


図4 触媒断面画像

触媒の性能評価は、図5に示す装置を用いて平板状のテストピース、あるいは平板と波板を積層させたハニカムで測定した。

測定条件に記載するAVとは面積速度 (Area Velocity) を意味し、下記式から算出される。

$$AV [\text{Nm}/\text{h}] = \text{ガス流量} [\text{Nm}^3/\text{h}] / \text{触媒面積} [\text{m}^2]$$

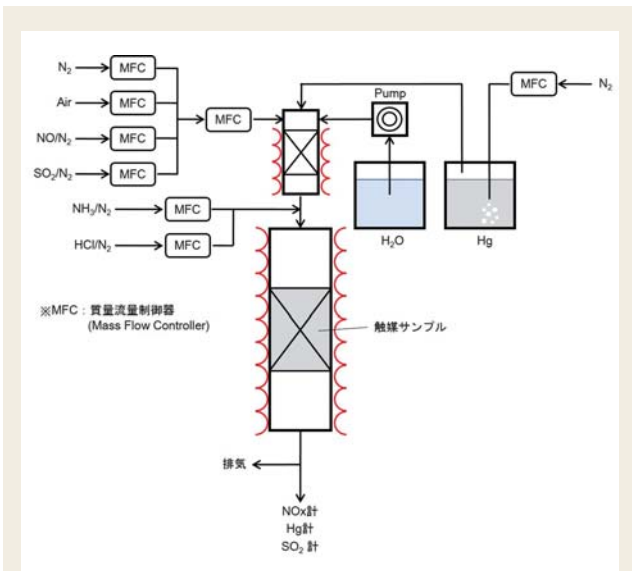


図5 触媒評価装置の概略図

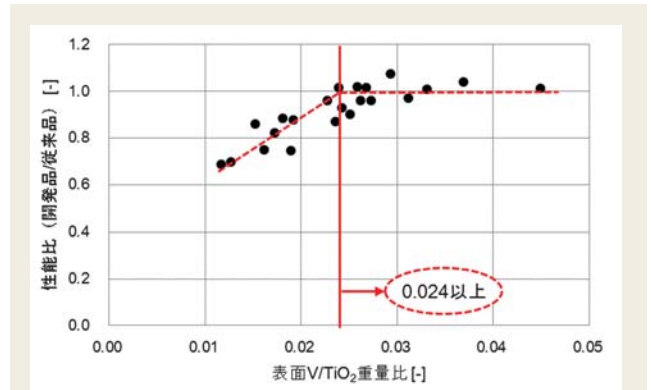
3.2 触媒断面構造と触媒性能

3.2.1 脱硝性能

開発品は触媒全体のV量を減らしているため、開発品の脱硝性能が従来品の脱硝性能を維持できるよう、触媒表面のV/TiO₂重量比を検討した (この時のV層厚みは一定である)。その結果、図6に示すように触媒表面V/TiO₂重量比が0.024までは脱硝性能が比例して増加し、0.024以上では従来品の脱硝性能と同等になった。

3.2.2 SO₂酸化能

表1に触媒全体のV量とその分布に対するSO₂酸化能を示す。①と②の比較より、V量を半減させるとSO₂酸化率も3.4 %から1.7 %へと、1/2倍に低減した。以上の結果より、Vが触媒全体に担持されている場合、SO₂酸化能は触媒全体のV量に依存することが分かった。一方、②と③の開発品を比較すると、V量は等しいにも関わらず、Vが触媒表面に偏在担持されてV層厚みが薄くなった結果、VとSO₂の接触頻度が低

図6 表面V/TiO₂重量比に対する脱硝性能

【測定条件: AV 50 Nm/h、350°C、H₂O 10 %、NO_x 90 ppm、NH₃/NO_x 1.0】

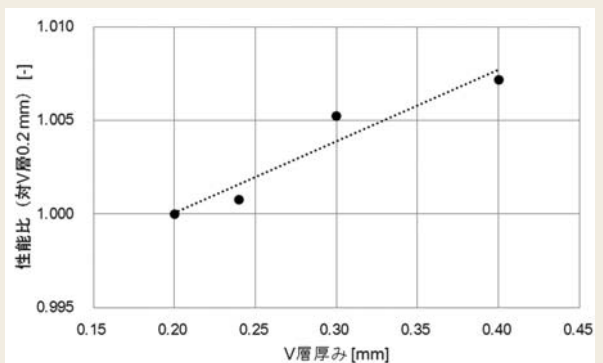
下したために、SO₂酸化率は1.7 %から0.03 %となり、全体にVが担持されている場合よりも約1/60倍に低減した。従来品は触媒表面だけでなく、触媒内部に存在するVによってもSO₂酸化反応が起こることから、開発品では触媒内部にVを担持しないことによって、SO₂酸化能を低減させることができたと考えられる。

以上の結果より、SO₂酸化能はV層厚みに依存していると推察された。そこで、V層厚みとSO₂酸化能との相関を確認したところ、SO₂酸化能はV層厚みにほぼ比例する結果となった (図7)。

表1 V量と分布に対するSO₂酸化能

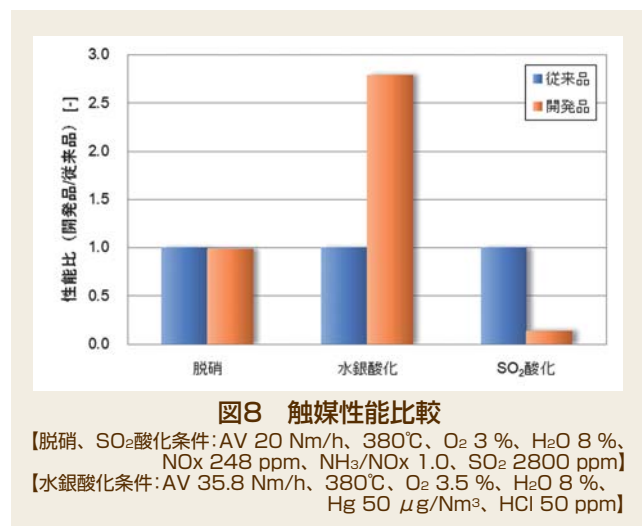
【測定条件: AV 20 Nm/h、393°C、O₂ 3.1 %、H₂O 12.2 %、SO₂ 2800 ppm】

	触媒断面模式図 Vの分布	V量 (相対値)	SO ₂ 酸化率 [%]
①従来品	 Vが全体に存在	1 (従来)	3.4
②従来品	 Vが全体に存在	1/2	1.7
③開発品	 Vが表面に偏在	1/2	0.03

図7 V層厚みに対するSO₂酸化能

【測定条件: AV 20 Nm/h、393°C、O₂ 3.1 %、H₂O 12.2 %、SO₂ 2800 ppm】

3.3 触媒性能のまとめ 検討の結果、図8に示すように従来品と同等の脱硝性能を維持しつつ、水銀酸化能を約3倍向上、SO₂酸化能を1/10倍に低減した触媒を開発することができた。また、触媒表面V/TiO₂重量比で脱硝性能を制御し、V層厚みでSO₂酸化能を制御することで、任意の触媒性能を有する触媒が製造可能となった。



4. 耐性

石炭焼き火力発電所向けの触媒は、排ガス中に含まれるSO_xやダスト、アルカリ金属等によって触媒性能が低下する恐れがある。そこで、開発品の各種耐性を確認し、実機で使用可能な触媒であるかを従来品と比較した。

4.1 SO_x耐性 排ガス中に含まれるSO_xに触媒が被毒されると、性能が低下する。そのため、SO_x被毒に耐性があることが不可欠である。そこで、SO_xに晒した触媒の脱硝性能を従来品、開発品ともにそれぞれ新品の性能と比較した結果、晒し時間24時間では従来品、開発品ともに性能の低下は確認されなかった。更に実機にて数年間のSO_x耐性を確認している。

4.2 熱耐性 実機では触媒が300℃以上の高温の排ガスに晒されている。そこで、熱に対する耐性を評価した。評価方法は600℃の空气中に触媒を480時間晒し、加速試験を行った。

その結果を図9に示す。従来品、開発品ともに長時間高熱に晒されることによって脱硝性能が低下したが、従来品よりも開発品の方が低下速度が緩やかであった。従って、実機で触媒を使用したときの高熱による劣化は従来品よりも少ないと推測される。

ここで、図10に比表面積の経時変化を示す。晒し時間が長くなるにしたがって比表面積が低下していることから、性能低下の原因は高熱によってシンタリングが起り、細孔が潰されて接触頻度が低下したことが一因と考えられる。

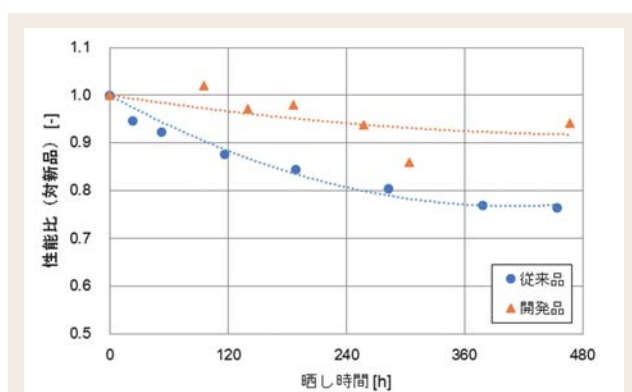


図9 熱晒し試験結果

【晒し条件: 600℃、Air雰囲気下】
 【測定条件: AV 40 Nm/h、350℃、O₂ 3%、H₂O 8%、NO_x 300 ppm、NH₃/NO_x 1.0】

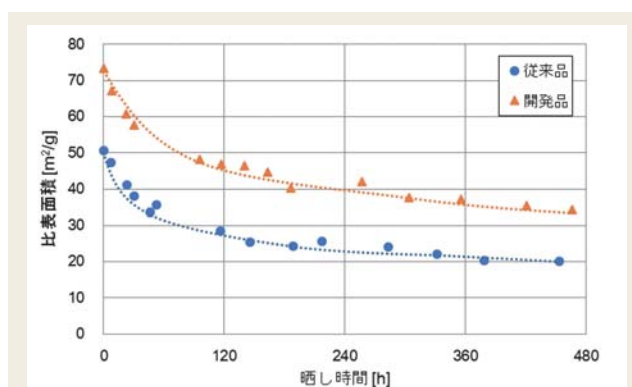


図10 比表面積の経時変化

4.3 アルカリ被毒耐性 排ガス中に含まれるダストにはアルカリ金属やアルカリ土類金属等の触媒毒として知られる成分が多量に含まれている。そのため、アルカリ金属やアルカリ土類金属が触媒に付着しても性能が低下しないことが不可欠である。図11に代表的なアルカリ金属としてナトリウムとカリウムを含んだ水溶液を触媒に滴下し、アルカリ金属を擬似的に付着させたときの脱硝性能と水銀酸化能の低下を示す。脱硝性能、水銀酸化能ともに劣化しなかった、あるいは従来品と比較して遜色なかった、劣化程度が小さかったことから、開発品はアルカリ金属被毒に対する耐性が従来品と同等以上であると推測される。

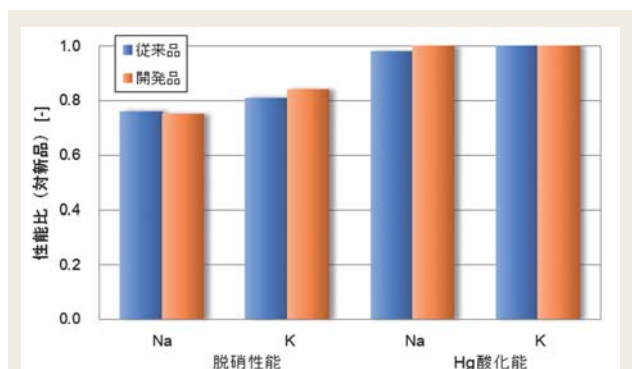


図11 アルカリ金属被毒に対する劣化

【アルカリ金属付着条件: 触媒量に対して0.1 wt.%となるようなナトリウムあるいはカリウムの含んだ水溶液で被毒】
 【測定条件: AV 40 Nm/h、350℃、O₂ 3%、H₂O 8%、NO_x 300 ppm、NH₃/NO_x 1.0、Hg 50 μg/Nm³、HCl 50 ppm】

4.4 摩耗強度 排ガス中には石炭由来のダストが飛散している。ダストが触媒に衝突すると機械的摩耗が起こり、触媒の端面や側面が摩耗してしまう。開発品では触媒表面のV層の側面摩耗を抑制するために、添加したタンゲステンの量が触媒の強度に与える影響を検討した。触媒の摩耗強度は、実際の石炭灰を触媒に吹き付けて強制摩耗させ、晒し時間20,000時間相当の摩耗量にて評価した。検討の結果、**図12**に示すとおり触媒表面のW/TiO₂重量比 ≥ 0.10 にすることでV層の側面摩耗を最小限に抑制できた。

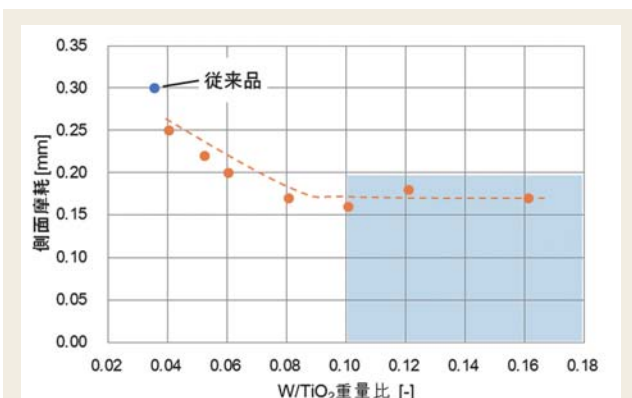


図12 触媒表面W/TiO₂重量比に対する側面摩耗

4.5 耐性のまとめ 以上の検討結果より、開発品のSO_x耐性、熱耐性、アルカリ被毒耐性および摩耗強度は実機で実績のある従来品と同等以上であったことから、実機に適用可能な触媒であることを実証した。現在、実際の発電所にサンプル触媒を設置して、長期間の耐久性を確認している。

5. 結 言

当社製品のV/TiO₂系脱硝触媒の構造を3層に改良してVを触媒表面に偏在担持することで、従来脱硝触媒の性能を維持しつつ、水銀酸化能は向上、かつSO₂酸化能が低減された相反する性能を併せ持つ触媒を開発することができた。また、触媒表面のV量やV層厚みを制御することで脱硝性能やSO₂酸化能を変化させ、様々な要求値に対応可能となった。開発品の各種耐久性は、実機での実績のある従来品と比較して同等、あるいはそれ以上を有しており、実機にも耐え得ることを実証した。

参考文献

- 1) トピックス3 石炭火力発電所から放出される水銀の抑制に向けた開発, Science & Technology Trends, **2007**.
- 2) (一社)日本環境衛生施設工業会 技術委員会: 一般廃棄物処理施設における大気への水銀排出対策技術, 中央環境審議会 大気・騒音振動部会 水銀大気排出対策小委員会 (第3回), 平成26年7月9日.
- 3) Schwammle, T.; Bertsche, F. et al.: Influence of geometrical parameters of honeycomb commercial SCR-DeNO_x-catalysts on DeNO_x-activity, mercury oxidation and SO₂/SO₃-conversion, Chemical Engineering Journal, **2013**, 222, 274-281.

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 事業企画・技術開発本部
技術研究所 ものづくり基盤研究センター
西 亜美
Tel: 06-6551-9173 Fax: 06-6551-9086
e-mail: tsugumi@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Business Planning & Technology Development
Headquarters
Technical Research Institute
Innovative Manufacturing & Technology
Research Center
Tsugumi Nishi
Tel: +81-6-6551-9173 Fax: +81-6-6551-9086
e-mail: tsugumi@hitachizosen.co.jp



西 亜美



伊 藤 勉



庄 野 恵 美



日 数 谷 進



日 野 なおえ