

碧南火力発電所脱硝触媒への化学洗浄技術の適用

劣化メカニズムの解明から化学洗浄技術の適用まで

Application of Chemical Treatment to Recover De-NOx Catalyst Performance at the Hekinan Thermal Power Station

From Clarification of the Deterioration Mechanism to the Application of Chemical Treatment

(電力技術研究所 発電G 火力チーム)

(Thermal Power Team, Power Generation Group, Electric Power Research and Development Center)

多額の費用を要する碧南火力発電所脱硝触媒の取替に代わる性能回復技術の開発に取り組んだ。その中で脱硝触媒の劣化メカニズムを解明し、化学洗浄により劣化原因である表面付着物(シリカ)を除去することで脱硝触媒の性能が回復することを見出した。この技術を適用することにより、取替に伴うコストの大幅な削減ができた。

Chubu Electric Power Co., Inc. has been working on the development of restoring De-NOx catalyst's performance as a substitute for renewal in Hekinan power station. First, we have determined the deterioration mechanism of the catalyst. Secondly we discovered that catalyst performance can be restored by removing surface substances (silica), which cause deterioration, with chemical cleaning. The application of this technology can reduce the cost from renewal.

1 背景・研究目的

碧南火力発電所は、当社唯一の石炭火力発電所である。本発電所では、多種多様な環境設備を設置しており、排煙脱硝装置(第1図)もそのひとつである。本装置では、石炭燃焼時に発生するNOx(窒素酸化物)を除去しており、その内部には、NOx除去に重要な役割を果たす脱硝触媒が設置されている。しかし、長期間運転により脱硝触媒は劣化する。そこで、排煙脱硝装置の性能を維持するために定期的な脱硝触媒の取替が必要となる。しかし、脱硝触媒取替には多額の費用が必要である。そこで、本研究では、碧南火力発電所脱硝触媒の劣化原因・劣化メカニズムを解明し、取替に代わる脱硝触媒の性能回復技術の確立に取り組んだ。



第1図 碧南火力発電所 排煙脱硝装置(囲み部)

ることが劣化原因であった。その付着メカニズムは従来、以下の様に説明されてきた。

- ①石炭中のカルシウムは燃焼により酸化カルシウムとなり、石炭灰とともにボイラから脱硝触媒に飛来する。
- ②酸化カルシウムと石炭灰は、脱硝触媒の表面にある細孔に入り込み、触媒表面に付着する。
- ③酸化カルシウムは排ガス中の二酸化硫黄と反応し、硫酸カルシウムとなり、体積が約14%増加する。
- ④体積増加により、触媒表面に強固に付着する。

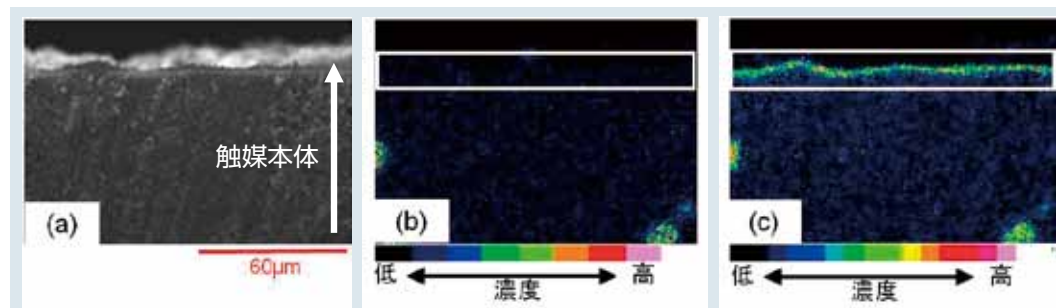
このメカニズムではカルシウムにのみ付着力がある(シリカは、カルシウムが“接着剤”となって付着している。)ため、カルシウムの除去により、被毒物質を全て除去できるはずである。しかし、カルシウムの除去を行ってもシリカの除去はできなかった(第2図)。

そこで、触媒表面を電子顕微鏡観察した結果、付着しているシリカは極めて小さい石炭灰であり、その大きさは数十nm以下である。さらに、石炭灰は熔融し、脱硝触媒に付着していた(第3図)。しかし、運転時の脱硝触媒の温度は350～370℃程度であり、石炭灰の熔融温度(約1,500℃)より低い。そこで、石炭灰成分を調査すると不純物を含まないシリカ単体であった。以上の結果より、触媒表面に付着しているシリカに「サイズ効果*」が発現し、300～400℃程度まで融点が低下したことで、触媒表面に付着するメカニズムがあることを見出した(第4図)。

(*: ナノテクノロジーとして注目され、単一元素で構成される粒子がナノサイズまで微細化すると物性が大きく変わる現象)

2 劣化原因と劣化メカニズムの解明

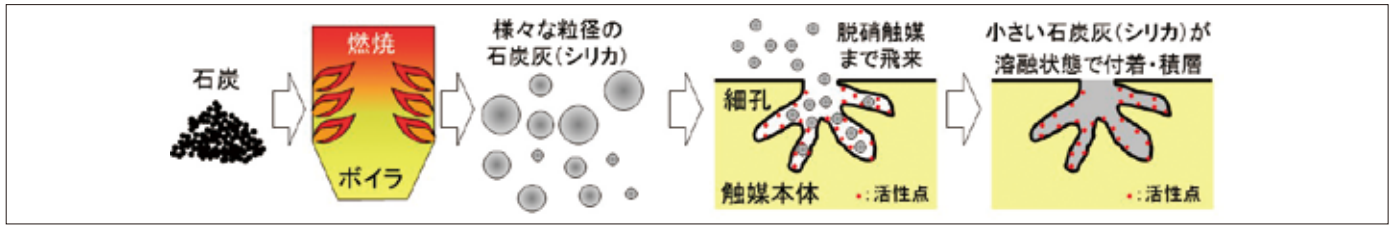
石炭火力発電所で使用された脱硝触媒の劣化原因は、
 ・熱変成による触媒粒子の粗大化(シンタリング)
 ・石炭灰の飛来による脱硝触媒の減肉、割れ
 ・脱硝触媒の表面への被毒物質の付着
 とされている。碧南火力発電所での調査の結果、被毒物質(カルシウム、シリカ(石炭灰))が触媒表面へ付着す



第2図 カルシウム除去後の脱硝触媒断面の観察
 (a)電子顕微鏡写真、(b)カルシウム分布、(c)シリカ分布



第3図 脱硝触媒表面の付着物

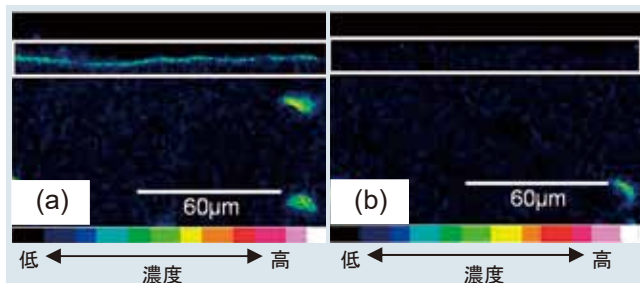


第4図 本研究で新たに見出した「サイズ効果」による新たなシリカ付着メカニズム

3 脱硝触媒の取替に代わる性能回復技術の検討

碧南火力発電所脱硝触媒の劣化原因は、触媒表面に付着した被毒物質（特にシリカ）により、NO_xと脱硝触媒との接触が阻害されるためであった。しかし、被毒物質を除去すれば、NO_xと脱硝触媒との接触が可能となり、脱硝触媒の性能が回復する。

そこで、シリカの溶解が可能なフッ化物塩水溶液を主成分とする化学洗浄剤を用いて洗浄を試みた。しかし、脱硝触媒には、補強材として繊維状シリカが含有している。一方、脱硝触媒は多孔質体であり、高い吸水性があるため、化学洗浄剤から繊維状シリカを保護する必要がある。そこで、予め脱硝触媒内部を水で充満させた状態で化学洗浄を行うことで繊維状シリカを保護する方法を採用した。この方法により化学洗浄した脱硝触媒表面を観察した結果、繊維状シリカは保護しつつ、触媒表面に付着したシリカは完全に除去できた（第5図）。

第5図 化学洗浄前後の触媒断面におけるシリカ分布
(a): 化学洗浄前、(b): 化学洗浄後

加えて、種々の洗浄条件を検討し、化学洗浄試験を行った。第1表のように触媒形状や必要性能の異なる2～5号機の脱硝触媒において、極めて高い性能回復効果を確認でき、化学洗浄により新品同程度まで脱硝性能が回復できた。以上の結果から、化学洗浄による脱硝触媒の性能回復技術の有効性が確認できた。

第1表 化学洗浄による性能回復効果(脱硝率)

	触媒形状	必要性能	化学洗浄		新品
			前	後	
2号機	板状	80%以上	79.2%	83.3%	83.3%
3号機			82.3%	83.3%	83.3%
4号機	格子状	90%以上	87.7%	92.8%	92.8%
5号機			88.9%	92.7%	92.8%
1号機	適用対象外				

4 化学洗浄技術の現場導入

平成27年3月～7月に実施された碧南火力発電所3号機定期点検時に、化学洗浄技術を適用し、初めて現場導入した。化学洗浄時の作業状況を第6図に示す。また、平成27年9月～平成28年2月に実施された5号機定期点検時にも現場導入した。その結果、3、5号機への現場導入により約16億円のコストダウンを達成した。加えて、脱硝触媒のリユースにより、廃棄物の削減にも寄与した。

今後も2～5号機脱硝触媒に対して、継続的に化学洗浄を実施していく計画である。化学洗浄技術の適用により、今後10年間で約100億円（10億円／年）のコストダウンを達成することができる。



第6図 碧南火力発電所脱硝触媒の化学洗浄時の作業状況

5 まとめ

- 碧南火力発電所脱硝触媒の劣化原因は触媒表面の付着物（シリカ等）が原因であった。その付着メカニズムについて、従来とは全く異なる「サイズ効果」による融点低下により溶解したシリカが付着する新たなメカニズムが存在することを見出した。
- 化学洗浄剤（フッ化物塩水溶液）による触媒表面に付着したシリカの除去効果を確認し、新品と同程度まで脱硝触媒の性能回復することができた。
- 碧南火力発電所3、5号機への現場導入にて、約16億円のコストダウンを達成した。本技術は今後も2～5号機に対して、継続的に実施していく計画となっており、10年間で約100億円（約10億円／年）のコストダウンが達成できる。



執筆者／服部雅典