

石炭火力発電所脱硝触媒の劣化メカニズム と化学洗浄技術の適用

～ 3R先進事例発表会 ～

電力技術研究所	発電グループ	火力チーム	服部	雅典（代表者・発表者）
火力発電事業部	武豊火力建設所	技術グループ	平岡	倫行

01 | 背景・目的

02 | 碧南火力発電所における脱硝触媒の劣化原因調査

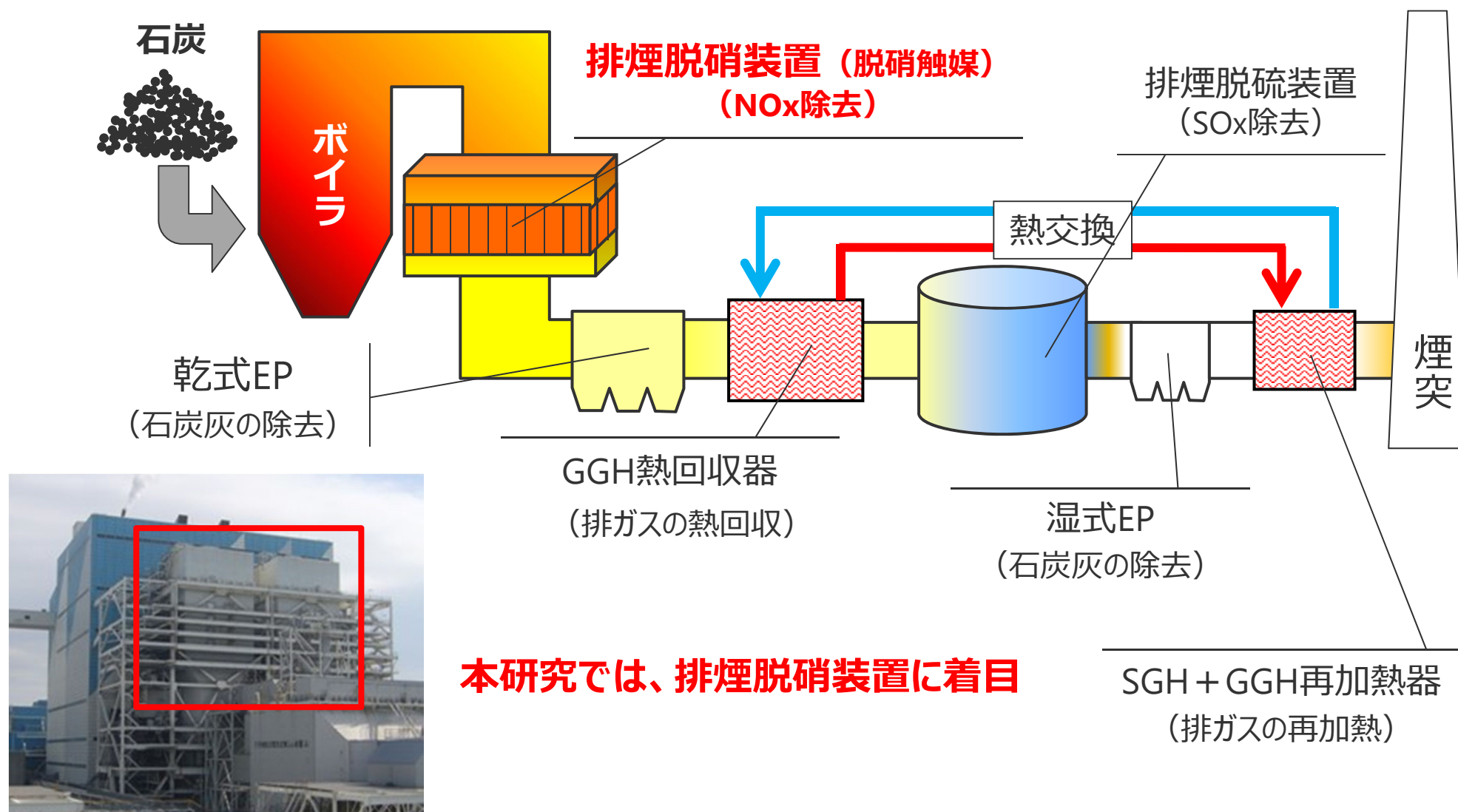
03 | 脱硝触媒の劣化メカニズムの解明

04 | 化学洗浄による脱硝触媒の性能回復

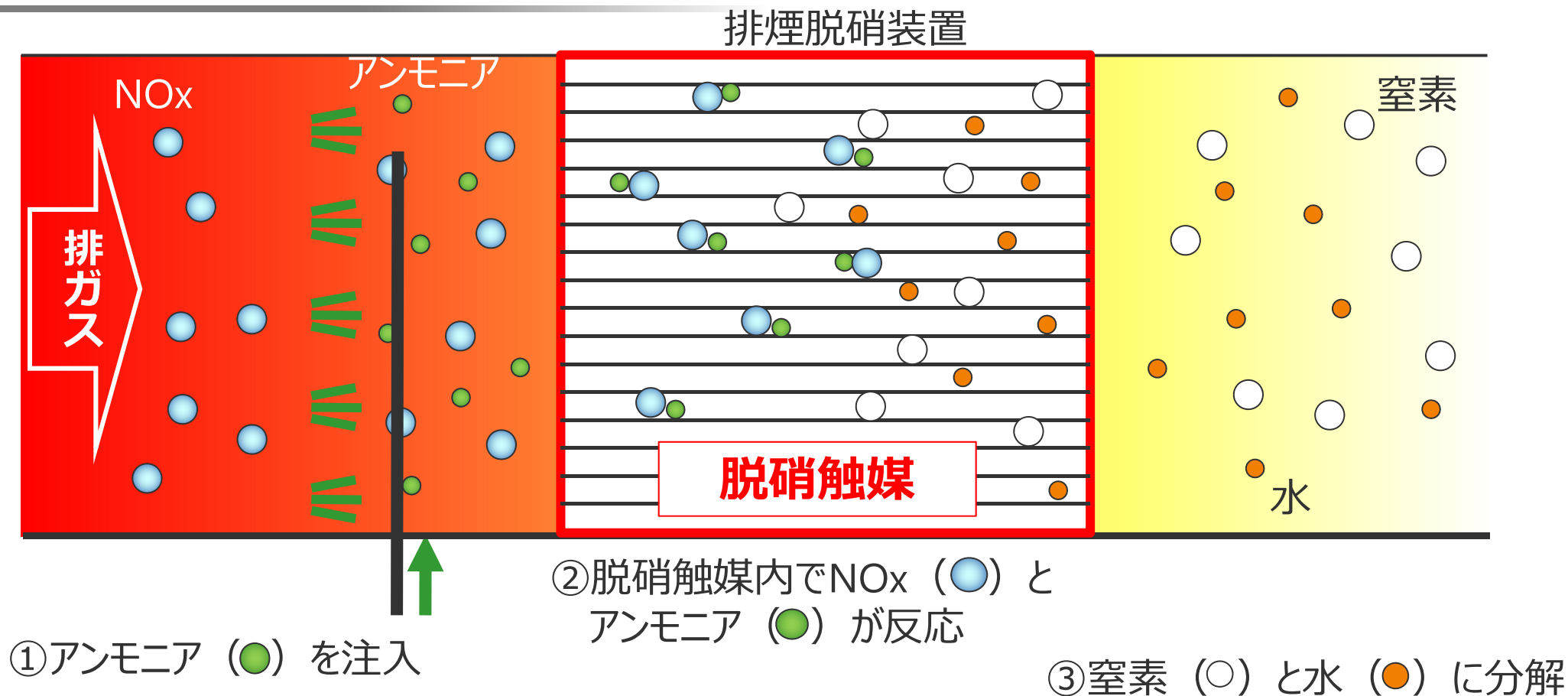
05 | 化学洗浄の現場適用

06 | まとめ

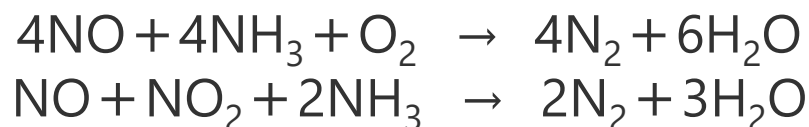
石炭火力発電所での環境対策



排煙脱硝装置について



<脱硝反応>



開発目標

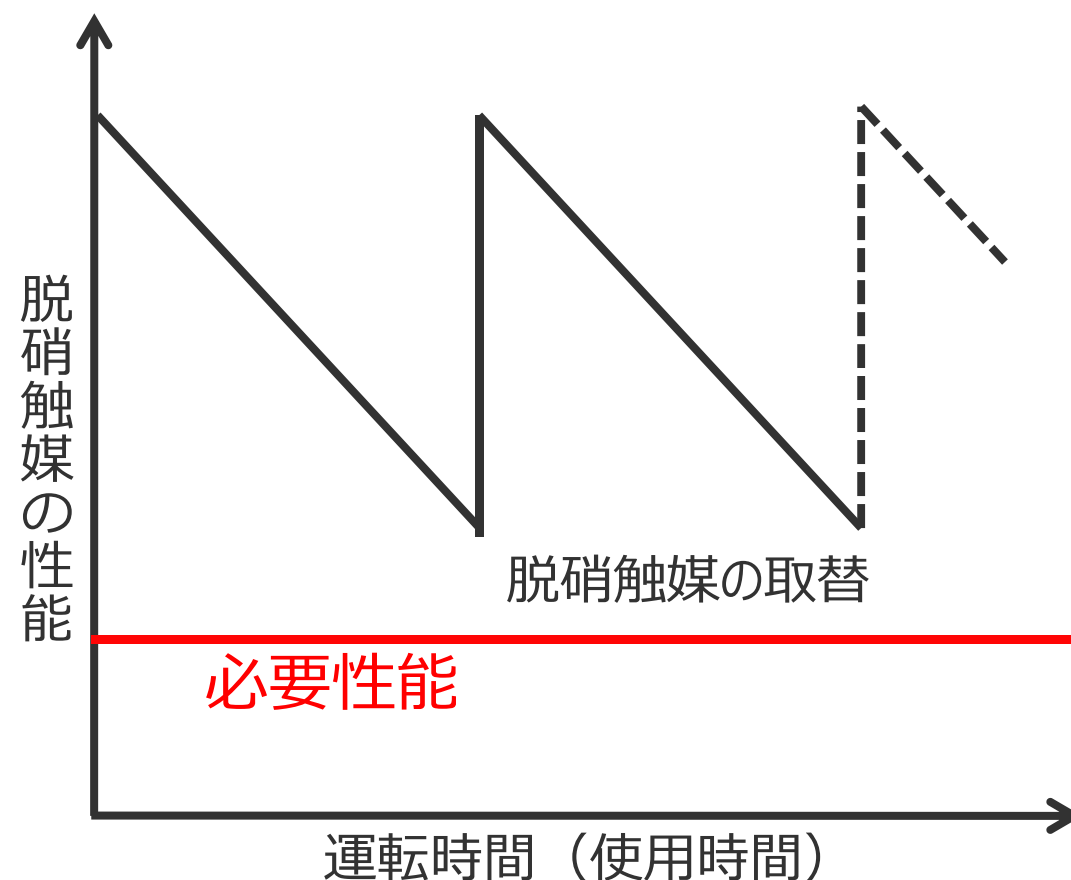
脱硝触媒の取替についての課題

- ① 数年に一度取替が必要である。
- ② 取替毎に多くの廃棄触媒が発生
(1万数千本の廃棄触媒が発生)
- ③ 取替に多額のコストが必要



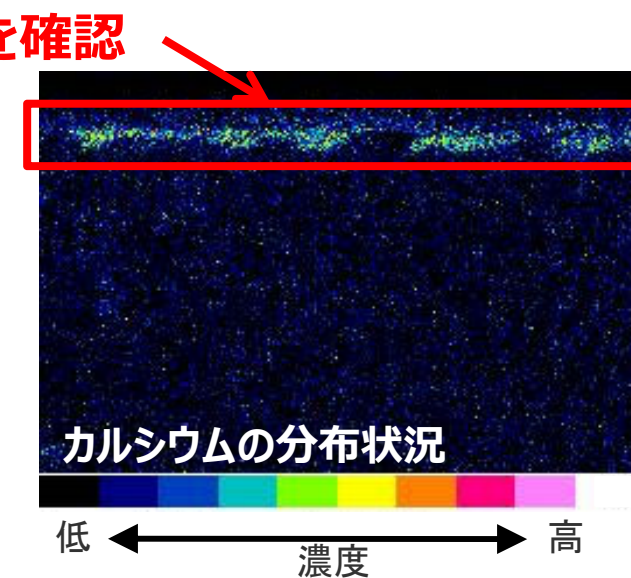
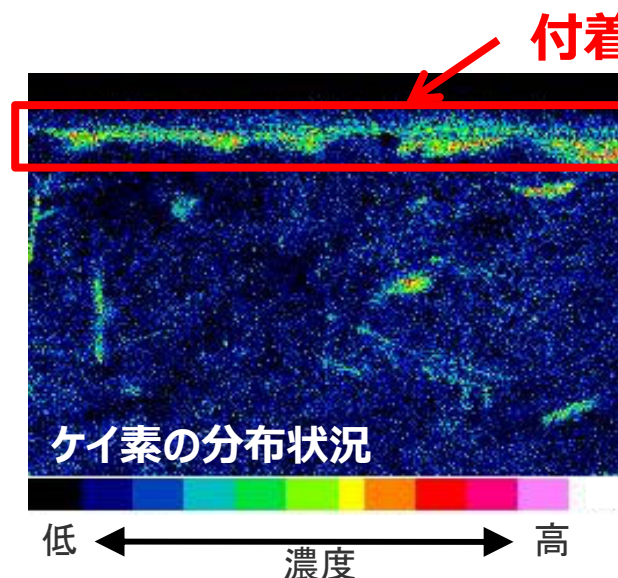
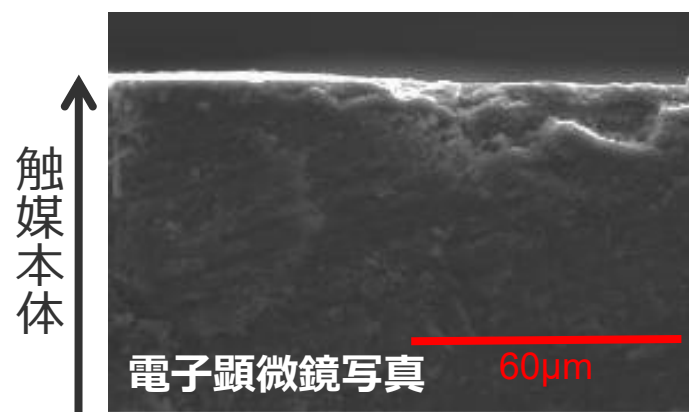
目標

- ① 脱硝触媒の劣化原因
ならびにメカニズム解明
- ② 取替に代わる
性能回復方法の現場適用

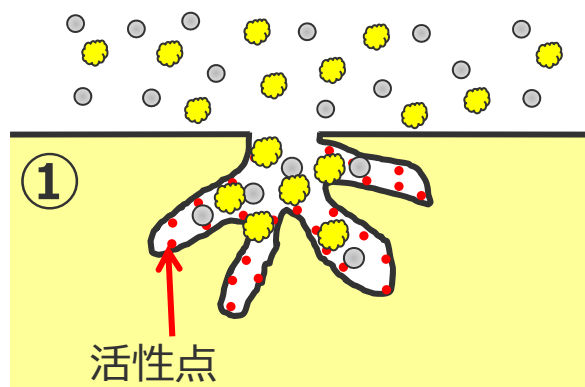


サンプリング～分析～原因解明

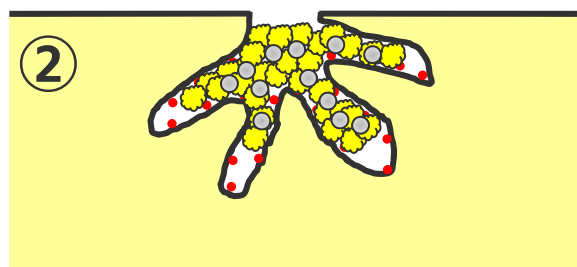
原因	評価方法	結果
触媒粒子が粗大化（シンタリング）	細孔容積や比表面積の減少	非該当
触媒の摩耗	割れ等の損傷	非該当
触媒表面への被毒物質の付着	元素の偏在	該当



触媒表面への被毒物質付着メカニズム（従来）



ボイラから石炭灰として、
●: 酸化カルシウム
○: ケイ素
が脱硝触媒に飛来する。



脱硝触媒の細孔内部に
まで入り込み、堆積する。



排ガス中の二酸化硫黄
と酸化カルシウムが反応し、
●: 硫酸カルシウム（石膏）
が生成

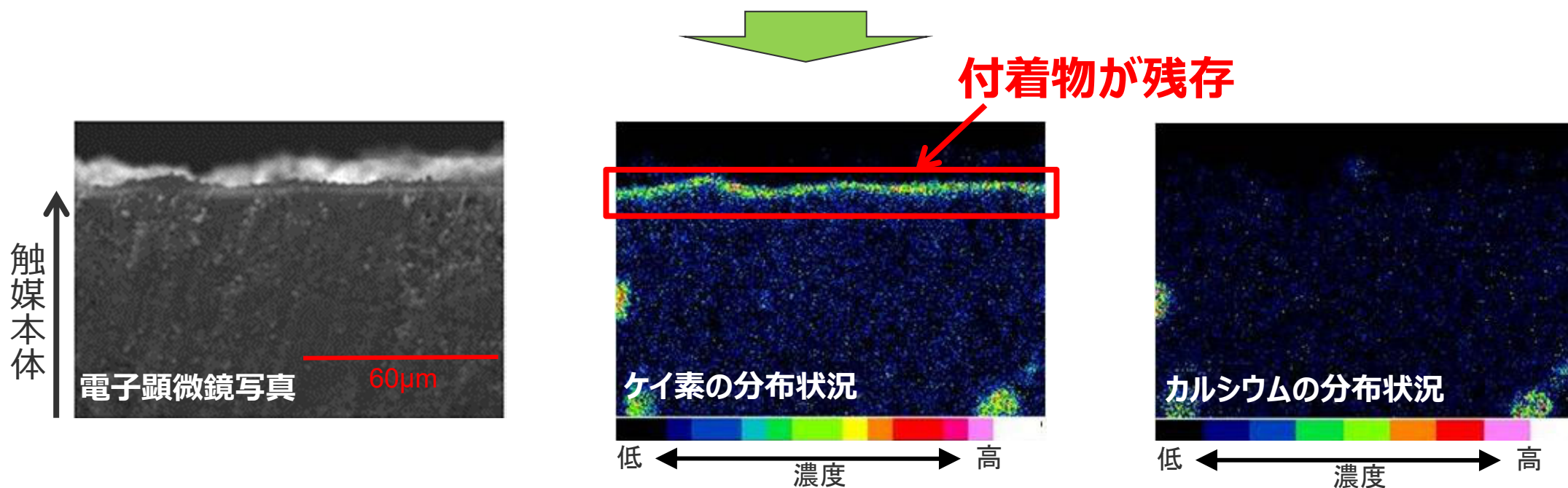
体積が約14%増加し、強固に付着



カルシウム ⇒ 付着の原因物質（「接着剤」として作用）
ケイ素 ⇒ カルシウムにより付着

酸性溶液によるカルシウム除去の検証

被毒物質の付着原因であるカルシウムを除去出来れば、ケイ素も除去できる。
酸性溶液による化学洗浄でカルシウムを溶解、除去



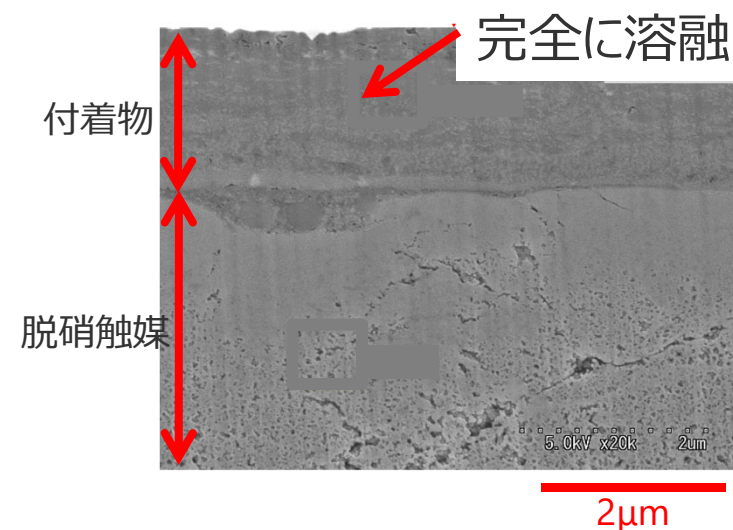
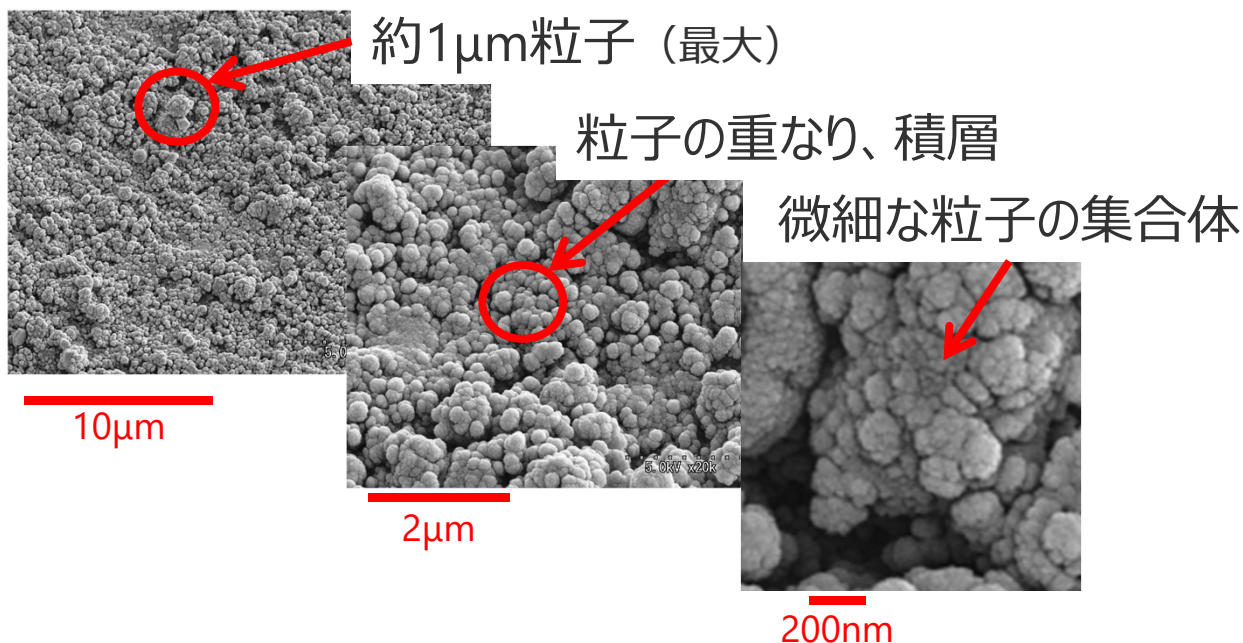
従来メカニズムと大きく矛盾する事象が発生
ケイ素自身に付着力がある「新たな付着メカニズム」の存在を示唆

被毒物質の再調査

高解像度での観察が可能な電子顕微鏡（Field Emission-SEM）で再調査

触媒表面

触媒断面

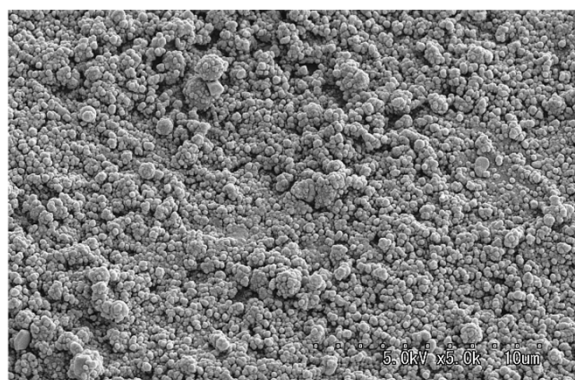


<付着物の特徴>

- 一般的な石炭灰（粒径：10μm～数十μm）の付着はなかった。
- 微細な粒子（ナノサイズ：1nm=100万分の1mm）の集合体であった。
- 粒子が重なり合い、積層していた。
- 付着物内部は完全に溶融し、粒子は確認できなかった。

付着していた石炭灰の粒径について

触媒表面の石炭灰

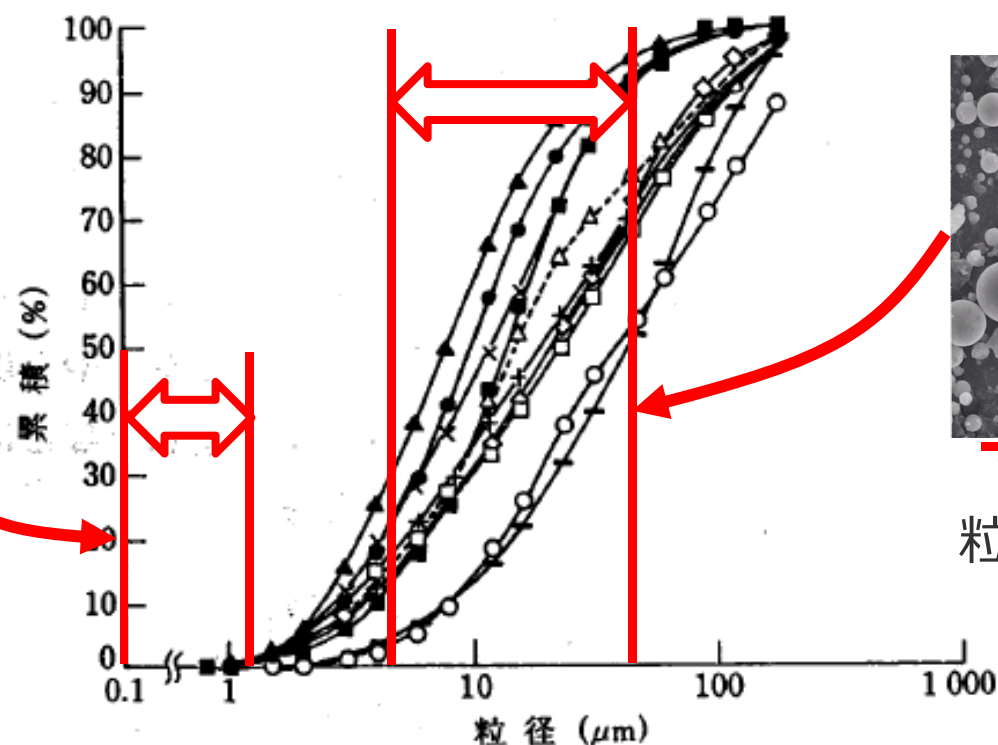


10 μ m

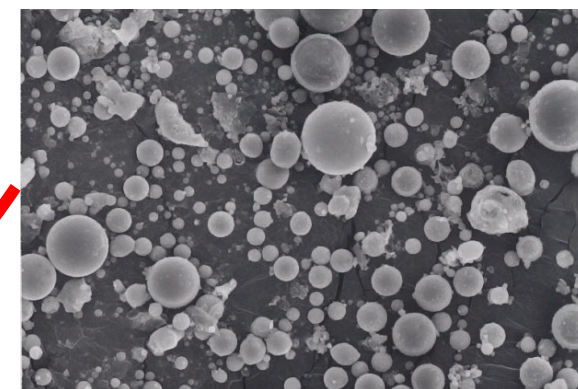
粒径：約1 μ m最大
(数十nm程度が中心)

石炭灰の粒度分布

出典：コンクリート工学,
Vol.34, No.6, P69-74, 1996.6



一般的な石炭灰



40 μ m

粒径：数 μ m～数十 μ m

ほとんどの石炭灰は、性能低下に関与していない。
特異な微細ケイ素（ナノオーダ）のみが溶融・積層している。

石炭灰の付着状態について

特異な微細ケイ素（ナノオーダ）が溶融・積層している。



主なケイ素、カルシウム化合物の融点

化合物名	ケイ素		カルシウム		
	Si	SiO ₂	Ca	CaO	CaSO ₄
融点	1,687℃	約1,650℃	842℃	2,613℃	1,460℃

排煙脱硝装置 運転温度 = 350～370℃
排煙脱硝装置内では既に固化しており、溶融状態ではない。



付着に関与しているのは、微細なケイ素（ナノオーダ）のみであることがポイント

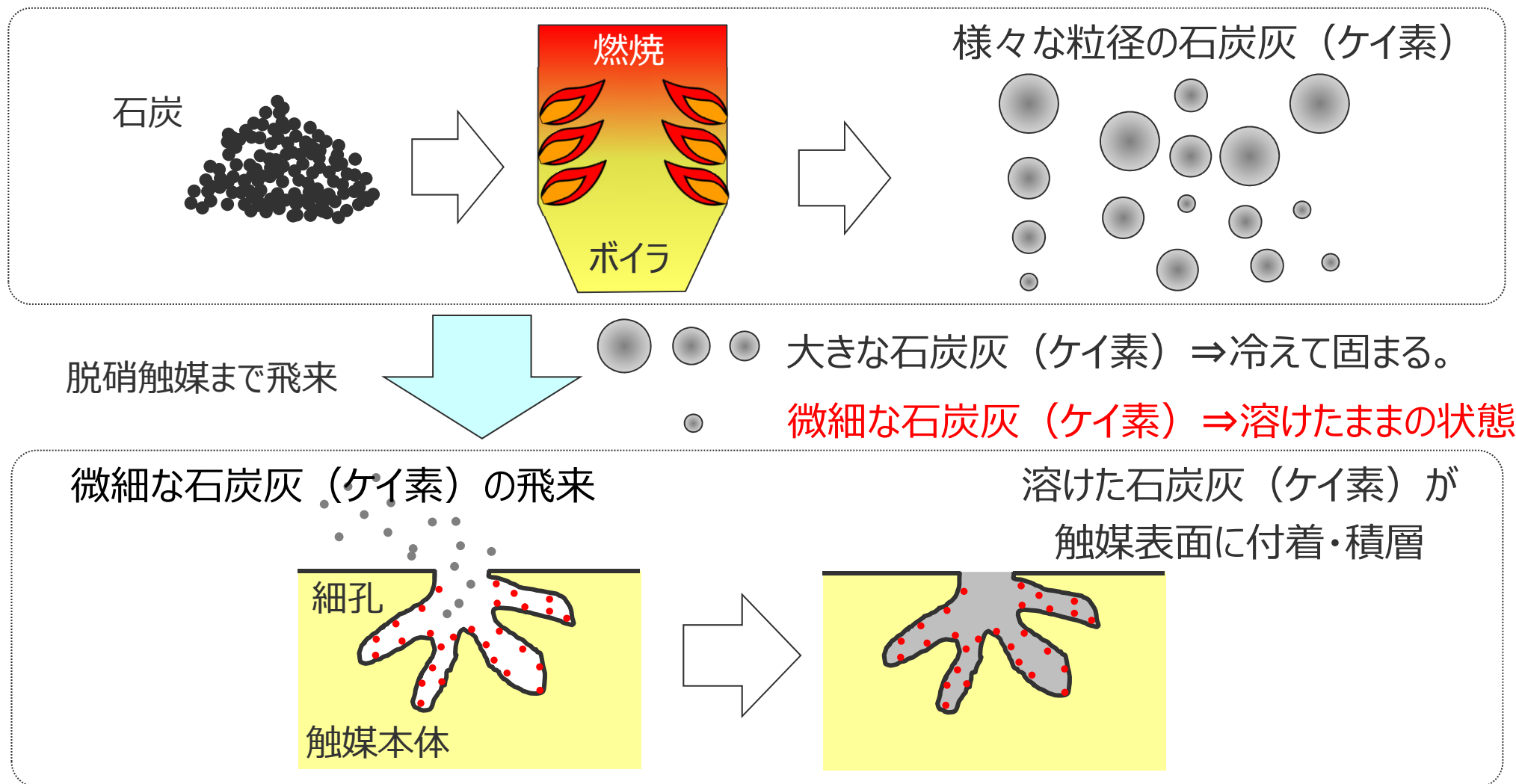


「サイズ効果」

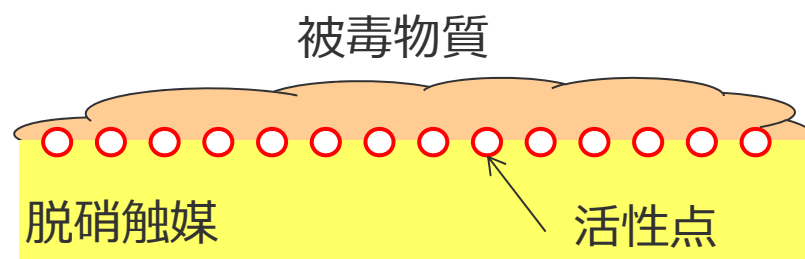
ナノオーダまで微細化すると物性が変化する現象

ケイ素の場合、約300～400℃にまで融点が低下

触媒表面への被毒物質付着メカニズム（新規）



化学洗浄方法の検証結果



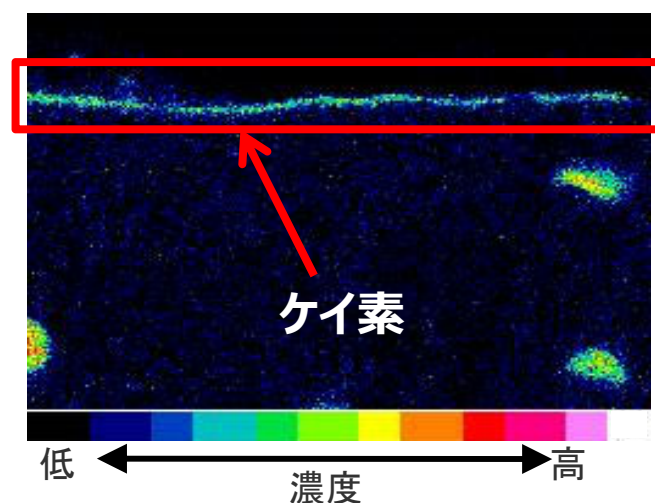
脱硝触媒の劣化原因 = 触媒表面の被毒物質

付着物の除去が必要

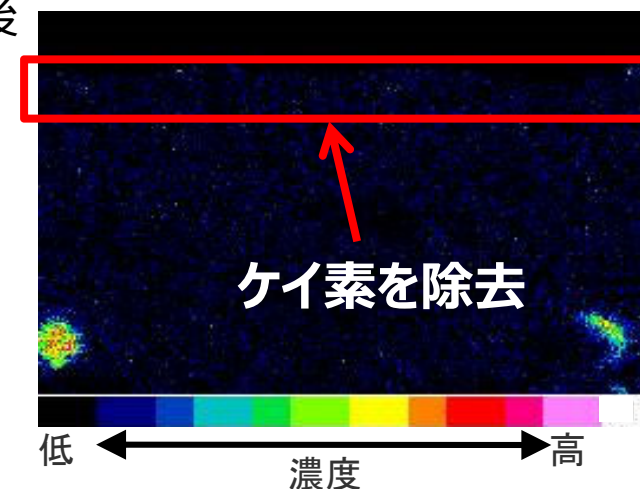
ケイ素が溶解できる洗浄剤（フッ化物塩水溶液）による化学洗浄を実施

付着したシリカの除去効果

洗浄前



洗浄後



化学洗浄方法の有効性を確認

化学洗浄による回復効果の確認（ラボ試験）

碧南火力発電所 脱硝触媒に最も適した洗浄条件を選定

	洗浄前	洗浄後	回復率 (対新品)	新品時
2号機	79.2%	83.3%	100%	83.3%
3号機	82.3%	83.3%	100%	83.3%
4号機	87.7%	92.8%	100%	92.8%
5号機	88.9%	92.7%	99.8%	92.8%

新品と同等の脱硝性能まで回復が可能
極めて高い性能回復効果を確認した。



良好な結果から、現場導入が決定

現場導入の実績

碧南火力発電所3号機
碧南火力発電所5号機
碧南火力発電所4号機

(H27年3月～同年6月)
(H27年9月～H28年2月)
(H29年3月～同年5月)



脱硝触媒のリユースにより、廃棄物の削減に寄与

- 碧南火力発電所脱硝触媒の劣化原因は触媒表面の被毒物質（ケイ素等）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融した微細な石炭灰（ケイ素）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。
- 脱硝触媒表面に強固に付着したケイ素を除去するためには、フッ化物塩水溶液による化学洗浄が有効であり、この化学洗浄により、劣化した脱硝触媒は新品と同程度まで性能を回復することが可能であることが判明した。本技術は、既に碧南火力発電所3、4、5号機へ現場導入し、脱硝触媒をリユースすることで、大幅な廃棄物の削減を実現している。