

(エネルギーイノベーションプログラム)  
「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」  
(事後評価)

(H19年度～22年度 4年間)

## 5. プロジェクト詳細説明資料

- (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

2011年11月18日(金)

バブコック日立(株)

システム構成	Hg除去率 % ( $\mu\text{g}/\text{kWh}^{*1}$ )	設置状況	
		北米	中国
<p>ボイラ → 集塵機 → 煙突</p>	0~40 (33~20 <sup>*1</sup> )	20%	50%
<p>ボイラ → 脱硝触媒 → 集塵機 → 煙突</p>	0~40 (33~20 <sup>*1</sup> )	25%	5%
<p>ボイラ → 集塵機 → 脱硫装置 → 煙突</p>	0~80 (33~7 <sup>*1</sup> )	15%	35%
<p>ボイラ → 脱硝触媒 → 集塵機 → 脱硫装置 → 煙突</p>	20~80 (26~7 <sup>*1</sup> )	40%	10%

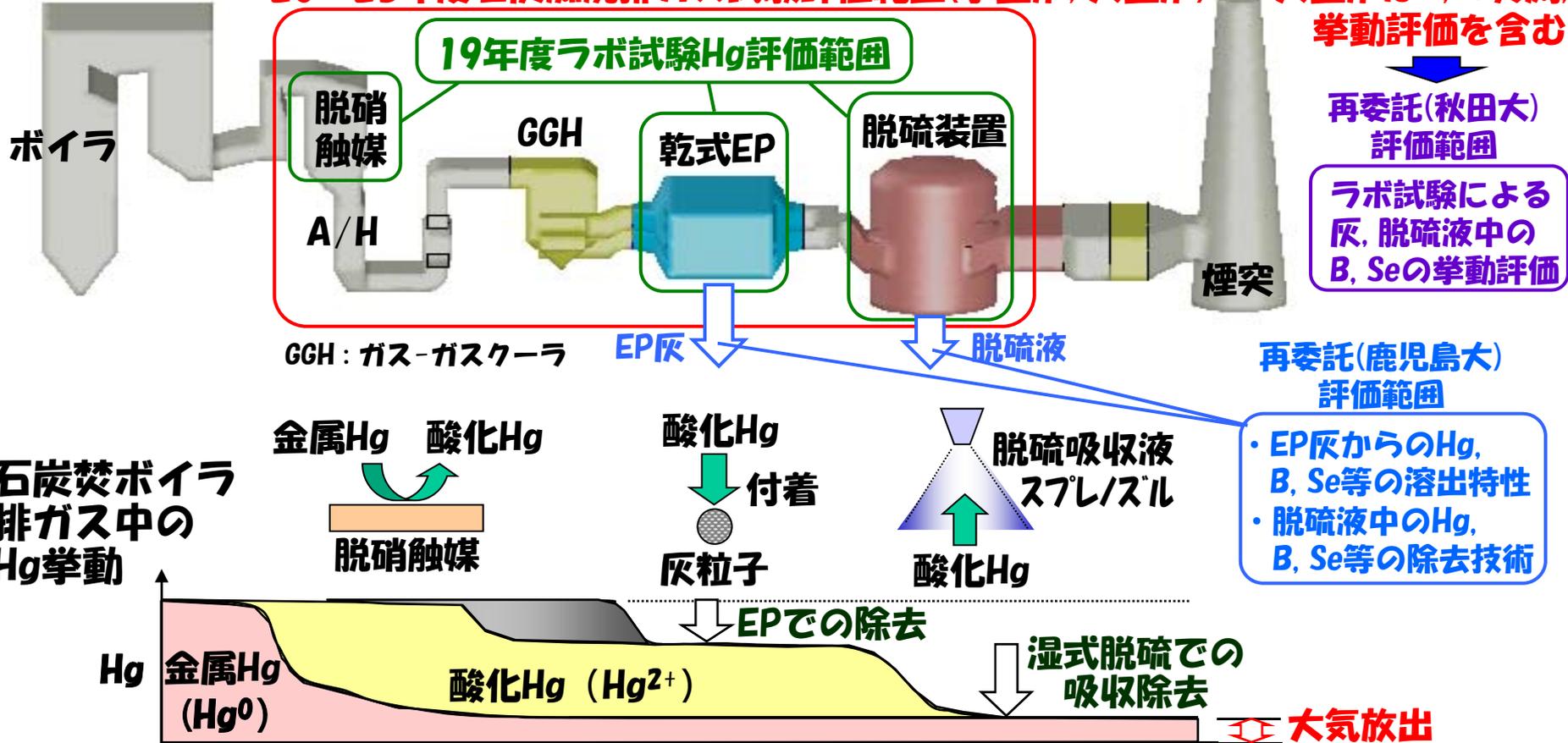
- ・発電所の機器構成により、Hg除去率が変動
- ・同じ構成でも、石炭の種類により、Hg除去率が変動
- ・各機器における水銀挙動を明らかにするため、ラボ、小型燃焼炉試験、大型燃焼炉試験を実施

\*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

# 5.プロジェクト詳細説明

## 微量成分高度除去技術開発の実施内容

20~23年度石炭燃焼排ガス試験評価範囲(小型炉, 大型炉)・・・大型炉はB, Se実測, 挙動評価を含む

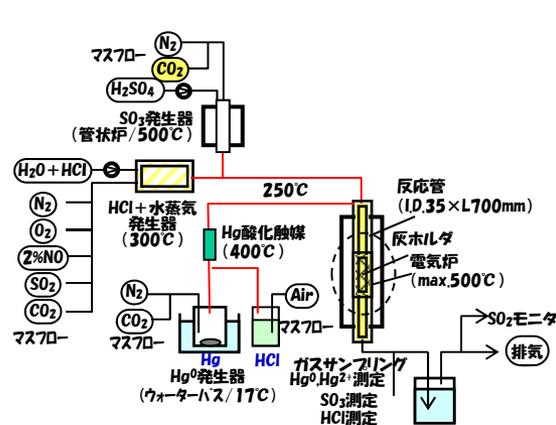


- ・水銀の高度除去のために、脱硝触媒部、集塵部、湿式脱硫装置における水銀の挙動特性を、ラボ、小型炉、大型燃焼炉にて評価および最適システムの提案、検証。
- ・脱硫排水中ホウ素(B)、セレン(Se)規制対応のため、標準化グループ規定の測定法で大型燃焼炉排ガス中のB、Seを実測、基礎試験による挙動評価も実施(中間評価反映)

# 試験装置の概要

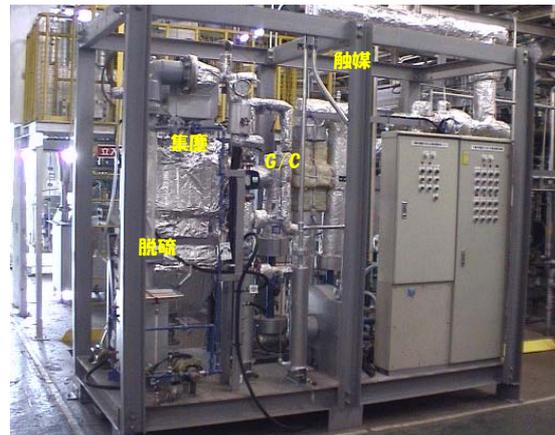
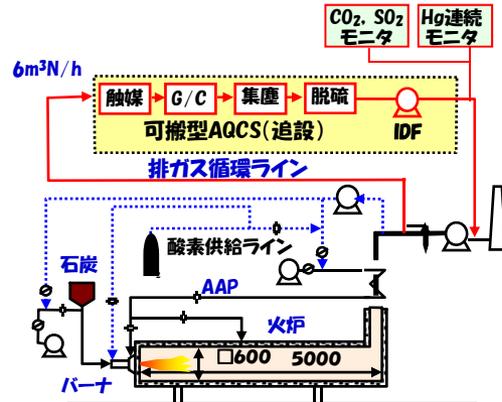
## ラボ試験装置

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



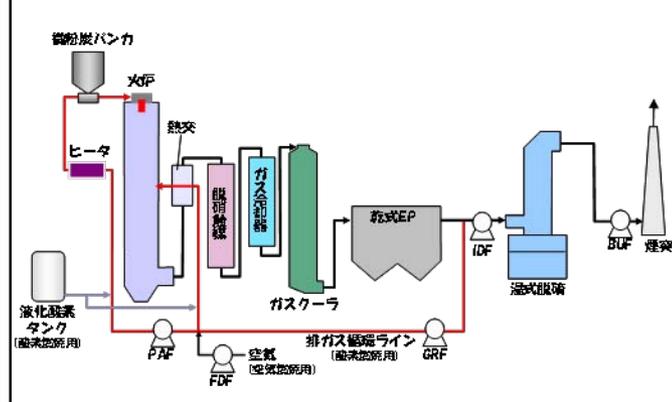
## 小型燃焼炉試験装置

石炭供給量: ~ 50kg/h  
排ガス循環量: ~ **240m³N/h**



## 大型燃焼炉試験装置

石炭供給量: 120kg/h  
排ガス量: **1200m³N/h**



← 模擬ガス →

← 石炭燃焼排ガス →

← H19~20年度使用 →

← H21年度~H22年度 →

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	サクソンペール	(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3μg/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3μg/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)

目 標	試験内容 (年度)	項目	達成状況	評価
水銀排出量 3 $\mu$ g/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, 水銀排出量3 $\mu$ g/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	○

◎ : 目標を上回る成果

○ : 目標通りの成果

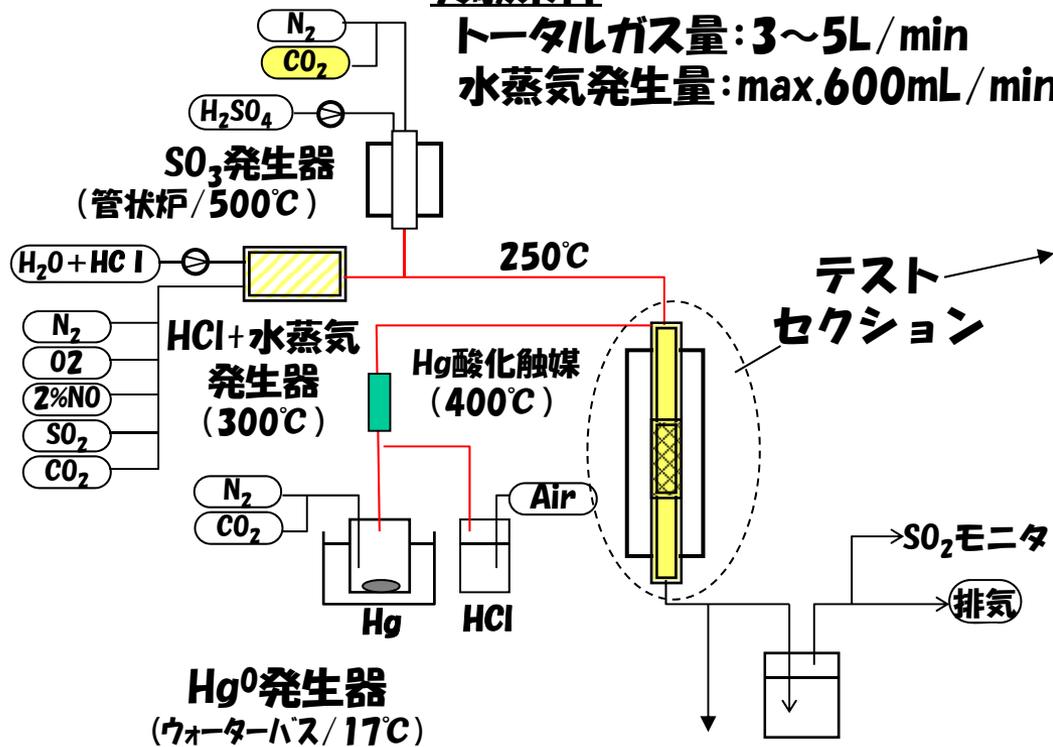
目標	試験内容 (年度)	項目	達成状況	評価
	大型燃焼炉 (21~22年度)	炭種の評価	カナダ炭及び中国炭を含む4炭種で評価試験を実施	○
		触媒部酸化特性評価	HCl, SO <sub>2</sub> 等の影響評価, 水銀酸化促進剤の効果確認	○
		灰付着特性評価	温度, 灰の比表面積等の影響評価	○
		脱硫液吸収特性評価	L/G, pH等の影響及び再放出防止法検討	○
		排ガス中B,Se挙動評価	B,Se測定法を確認し, 集塵部及び脱硫部への分配特性を評価	○
		酸素燃焼時の評価	各機器の特性評価	○
		システム評価	選定システム(脱硝触媒+集塵器+脱硫装置)により, 目標値3 $\mu$ g/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)	脱硫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	○	

◎ : 目標を上回る成果      ○ : 目標通りの成果

# ラボ試験結果 (平成19年度)

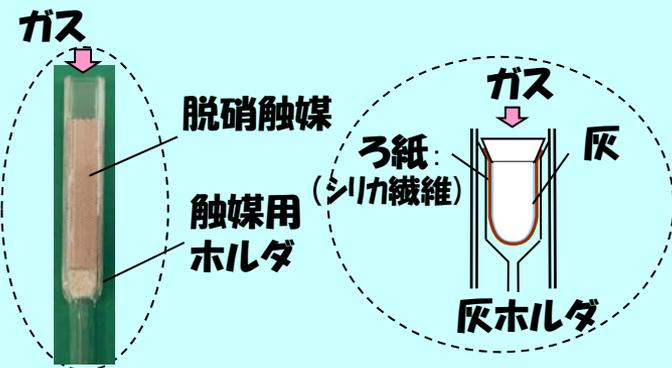
## 実験条件

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



## ガスサンプリング

Hg<sup>0</sup>(金属状水銀), Hg<sup>2+</sup>(酸化状水銀)測定  
SO<sub>3</sub>, HCl測定

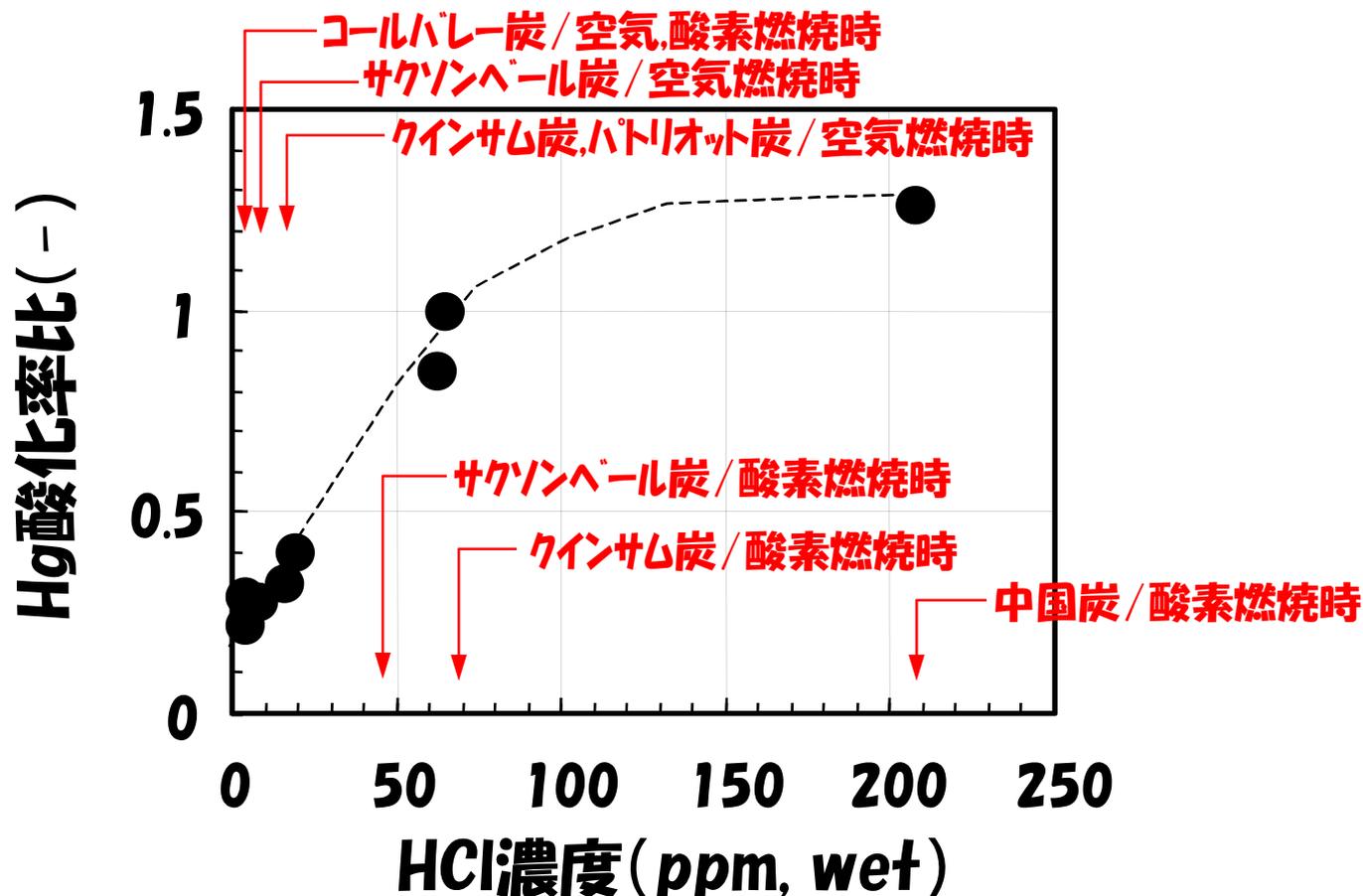


a) 触媒評価装置      b) 灰付着評価装置



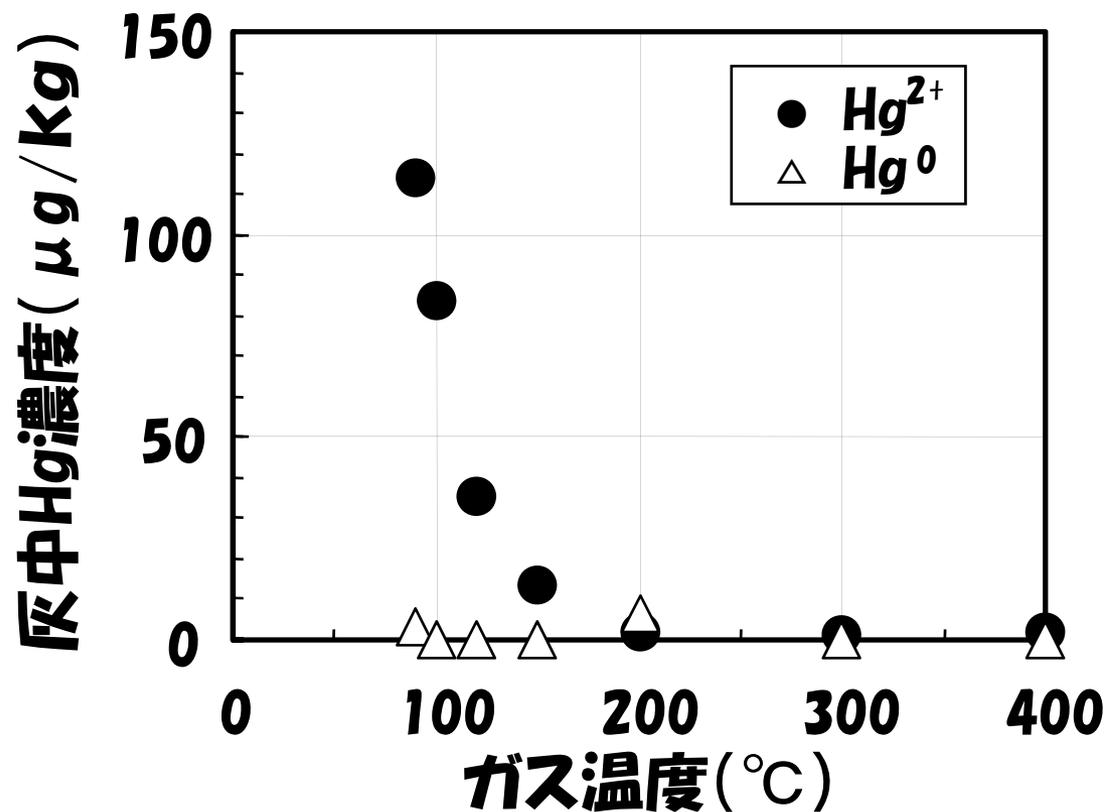
c) 脱硫評価装置

・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



### 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)



### 灰へのHg付着特性(パトリオット炭灰)

- ・集塵器部で $Hg^0$ は灰に付着せず、除去されない。
  - ・ $Hg^{2+}$ は、 $150^{\circ}C$ 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)

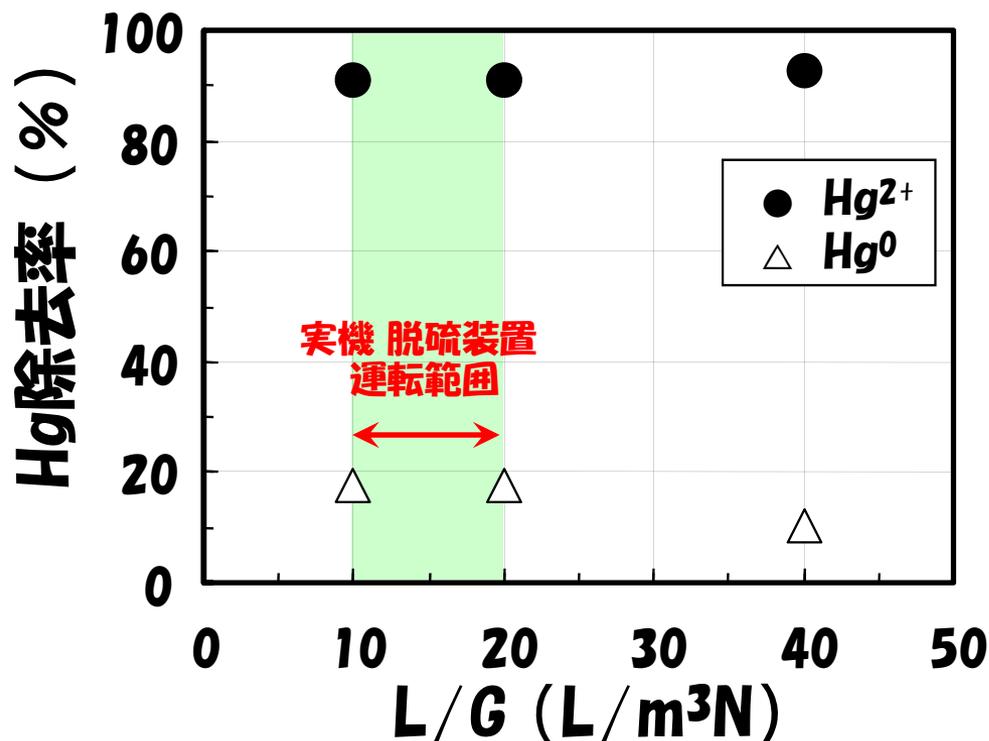


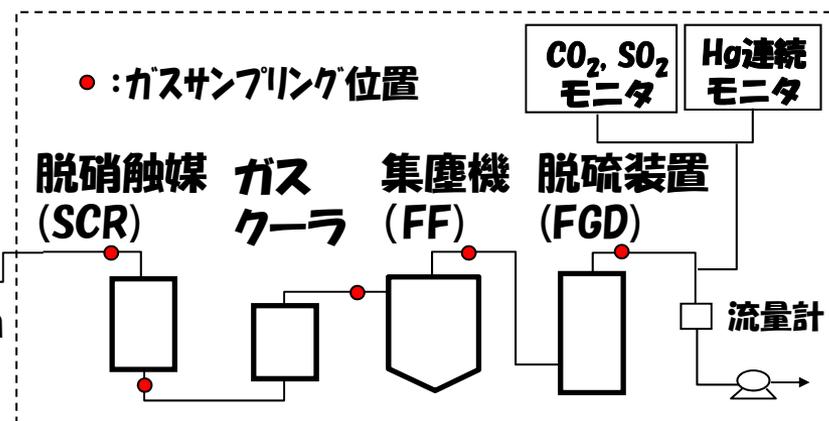
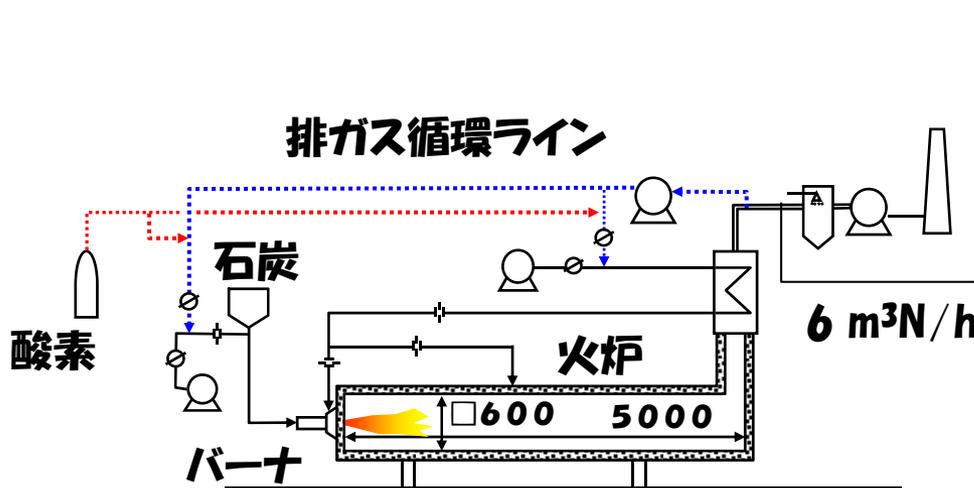
図 脱硫部でのHg除去特性

- ・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。

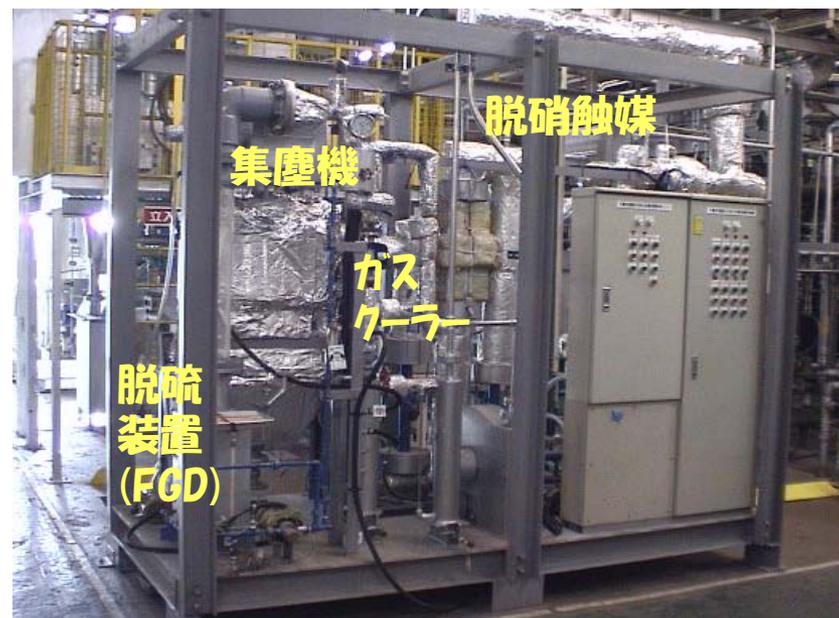
# 小型炉試験結果 (平成20年度)



## 小型燃焼炉仕様

石炭供給量      ~50kg/h  
 排ガス循環量    ~240m<sup>3</sup>N/h

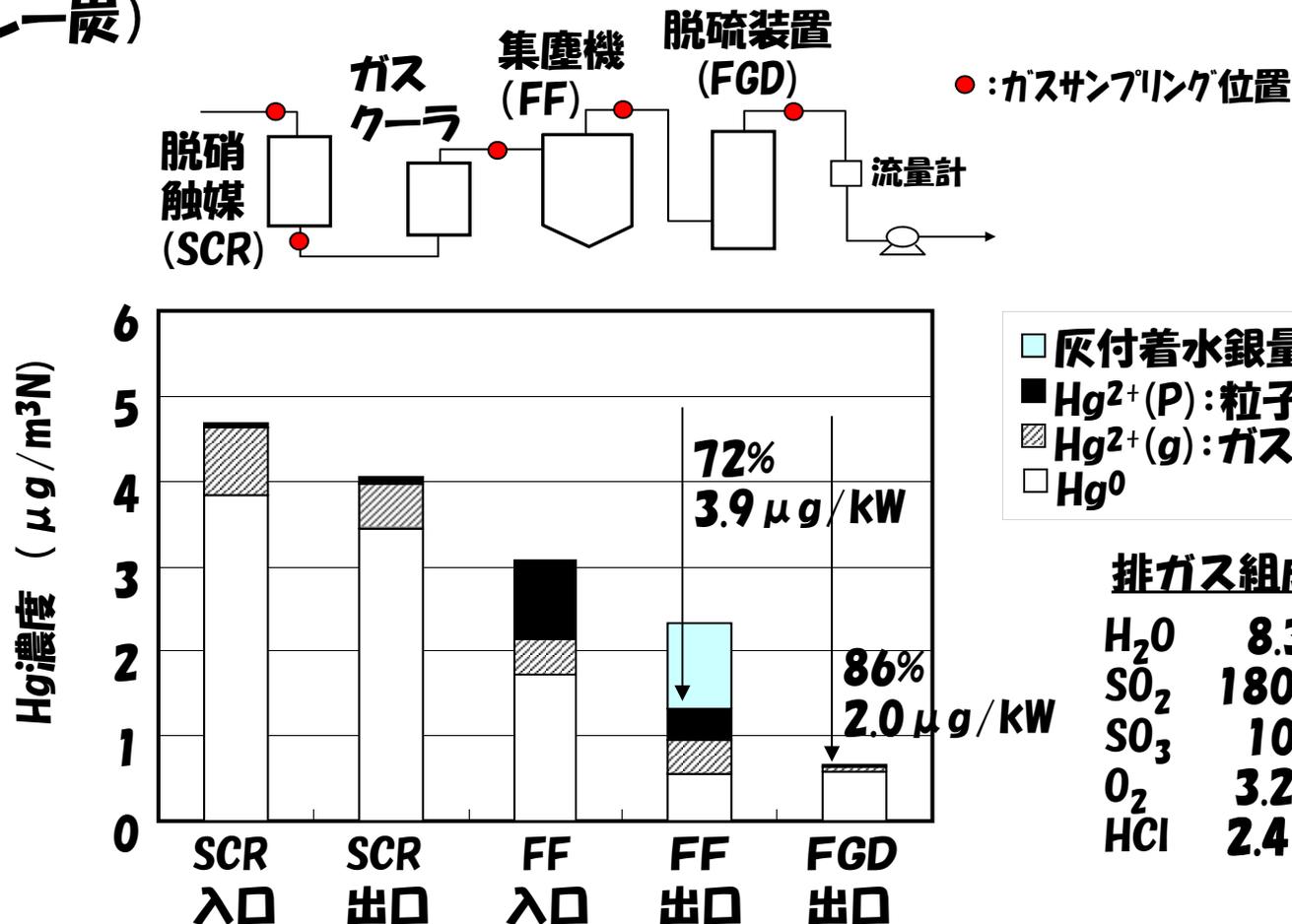
- ・小型炉燃焼排ガス(カナダ炭を含む3炭種)を小型排ガス処理装置に供給。
- ・各機器の排ガス中Hg濃度を分析し、実ガスでの水銀挙動を把握。
- ・各機器の運転条件を変化させ、水銀除去特性を把握
- ・小型燃焼炉を酸素燃焼運転し、その排ガスを使用して、同様の試験を実施。



小型排ガス処理装置

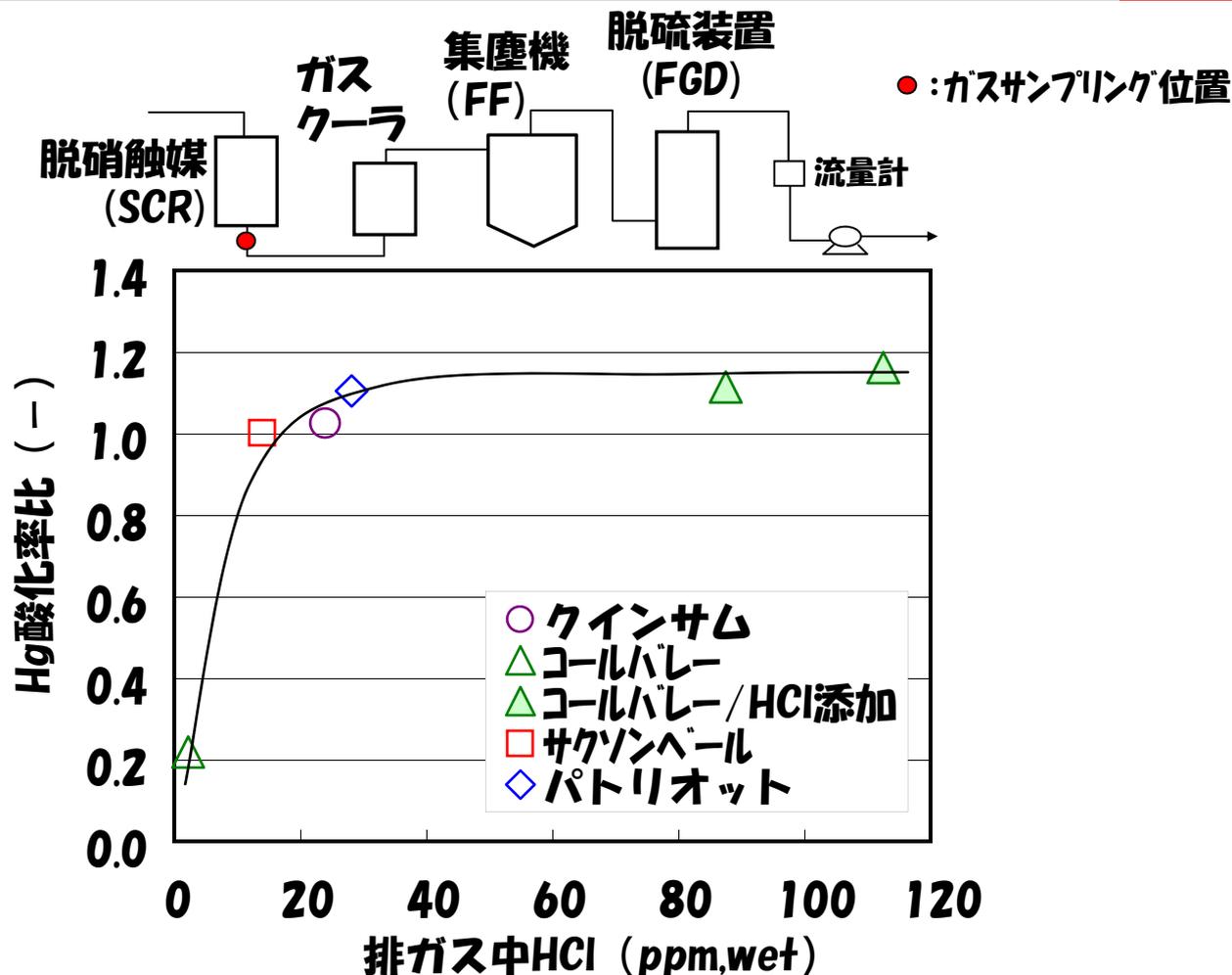
分析項目	石炭名		サクン バール炭	コール バレー炭	クインサム炭	
	ベース	単位				
高位発熱量	気乾	kJ/kg	29,620	25,970	28,870	
全水分	到着	%	8.35	6.99	5.08	
工業 分析値	気乾試料水分	気乾	2.44	6.41	4.05	
	揮発分	無水	33.29	36.96	37.94	
	固定炭素	無水	55.21	51.86	53.34	
	灰分	無水	11.50	11.18	8.72	
元素 分析値	C	無水	73.26	69.22	73.22	
	H	無水	4.63	4.26	4.55	
	O	無水	8.39	14.28	12.10	
	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

## (コールバレー炭)

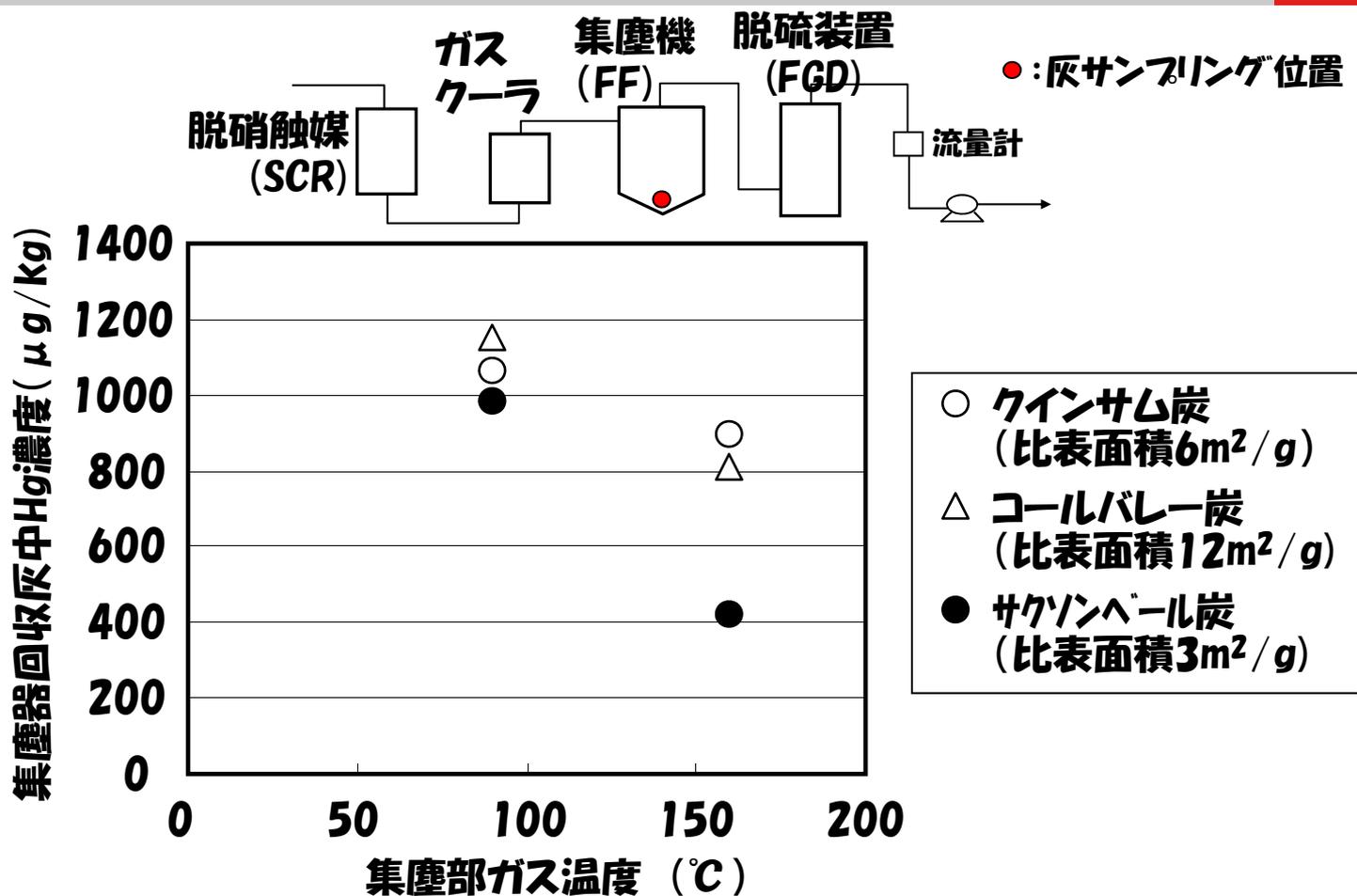


- ・排ガス中の塩素濃度が低いため、脱硝触媒部でのHg酸化率が低い。
- ・そのため、システム全体でのHg除去率は86%であり、Hg排出量は目標値を達成するも、余裕は小。
- ・安定に目標値を達成するためには、触媒部の水銀酸化率を向上する必要有り。

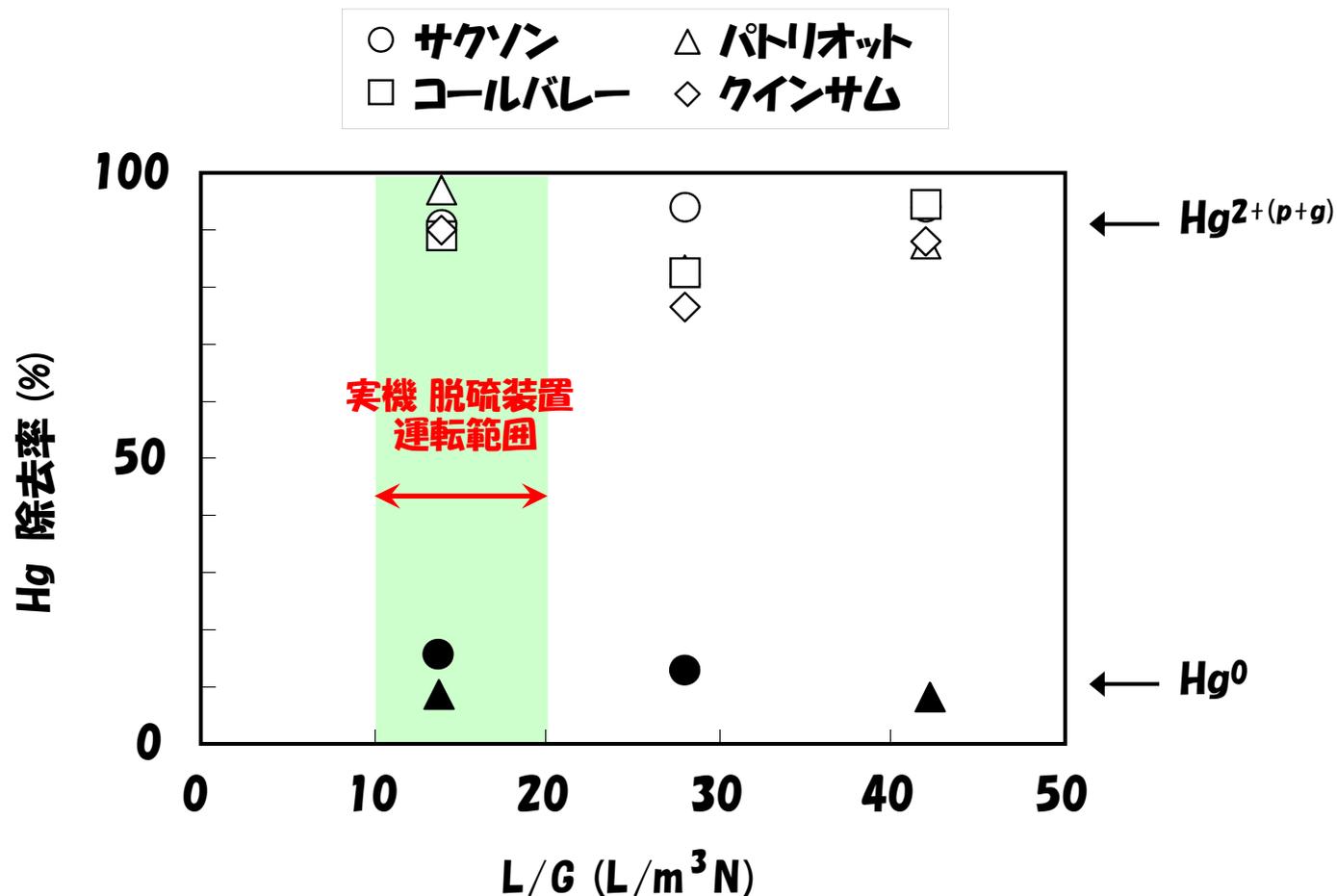
# 小型燃焼炉試験結果の概要(触媒部での挙動)



- ・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。



- ・集塵部のガス温度を一般的な $160^{\circ}\text{C}$ から、 $90^{\circ}\text{C}$ に下げることによって、灰に付着する水銀量が増加。(集塵部温度を $90^{\circ}\text{C}$ に下げの方法は、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。



- ・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(10~20 $\text{L}/\text{m}^3\text{N}$ )ではほとんどない。

表 各炭種での水銀除去率

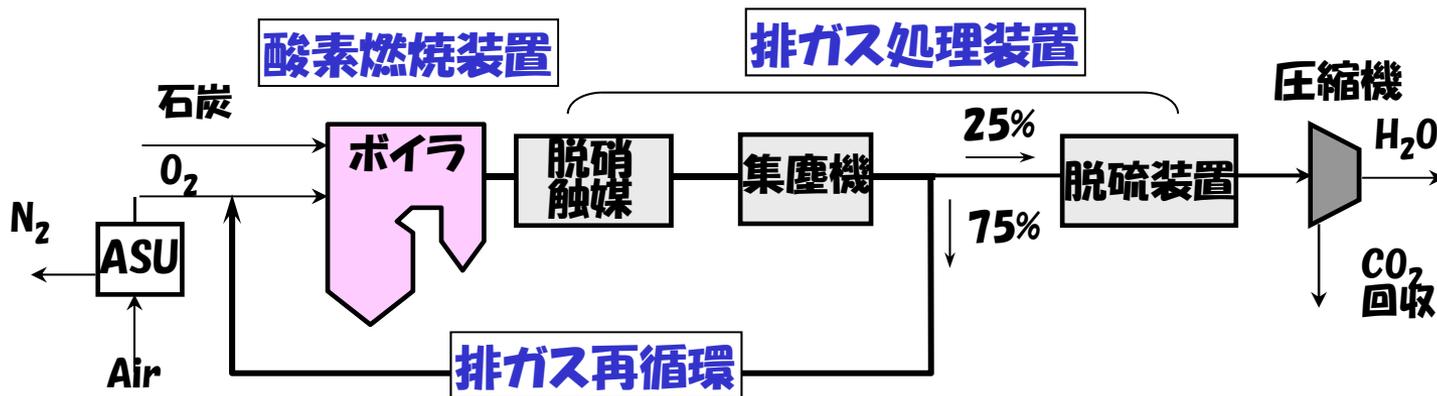
	排ガス中 塩素濃度 (ppm)	集塵機出口		FGD出口	
		Hg除去率 (%)	Hg排出量 ( $\mu\text{g}/\text{kWh}$ )	Hg除去率 (%)	Hg排出量 ( $\mu\text{g}/\text{kWh}$ )
クインサム炭	25	42	6.7	86	1.6
コールバレー炭	2.5	72	3.9	86	2.0
” (塩素添加)	90	76	2.6	93	0.8
サクソンベール炭	15.5	67	2.9	89	0.9

・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  $\mu\text{g}/\text{kWh}$ 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  $\mu\text{g}/\text{kWh}$ と、目標値を達成。

# 5.プロジェクト詳細説明 小型炉試験結果 酸素燃焼排ガスにおける水銀除去特性

## 酸素燃焼システムフロー



ASU : Air separation unit  
(空気分離器)

## 特徴

- ・空気の代わりに酸素を使用することで、排ガス中のCO<sub>2</sub>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。
- ・CO<sub>2</sub>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(クインサム炭)

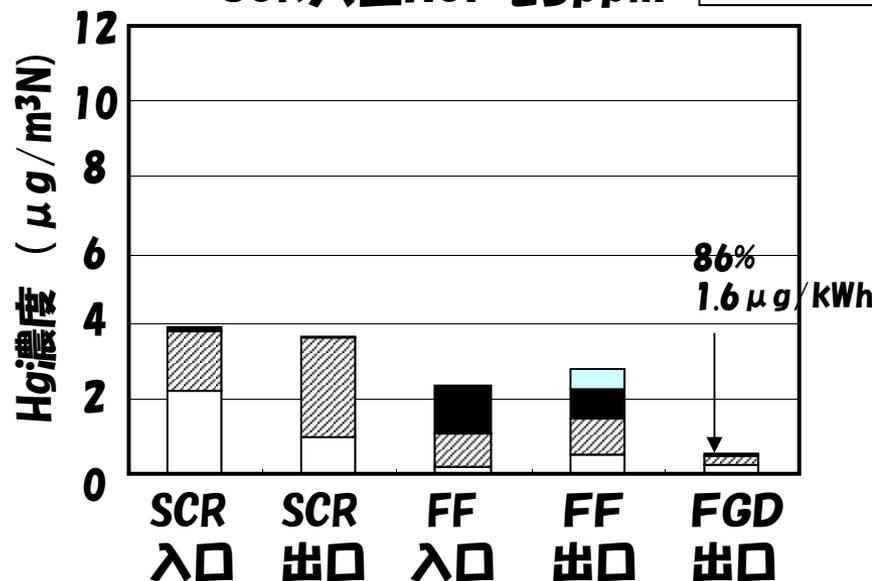
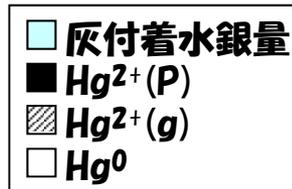
		通常 燃焼時	酸素燃焼時 (循環比:0.75)
ガス組成	水分濃度	7.0	30 %
	ダスト濃度	1.0	4.0 g/m <sup>3</sup> N
	SO <sub>2</sub> 濃度	250	1000 ppm
	SO <sub>3</sub> 濃度	14	40 ppm
	O <sub>2</sub> 濃度	4.0	5.0 %
	HCl濃度	25	85 ppm

- ・酸素燃焼/排ガス循環運転により、水分、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、HClが高濃度化

クインサム炭

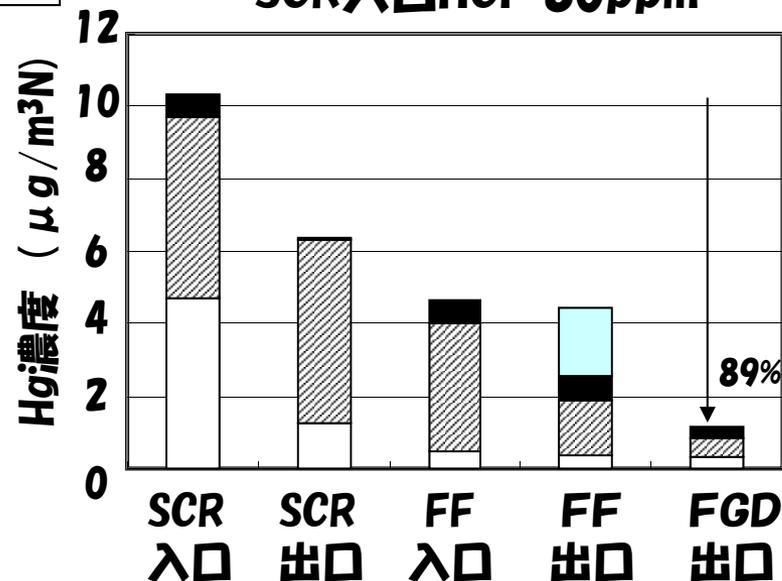
通常燃焼時

SCR入口HCl=25ppm

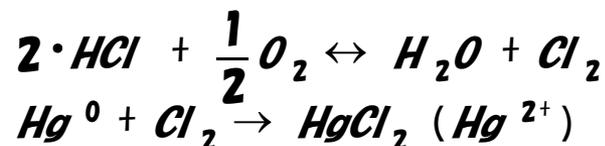


酸素燃焼時(循環比:0.75)

SCR入口HCl=80ppm

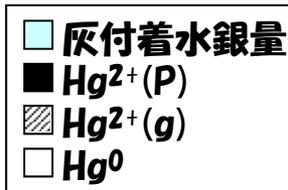


- ・酸素燃焼時は、排ガス循環により塩素濃度が高くなる点では、水銀酸化に有利。
- ・一方、水分濃度の上昇は、排ガス中のCl<sub>2</sub>濃度を低下させ、水銀酸化は遅くなる。
- ・上記試験結果では、集塵機(FF)入口部の水銀酸化率が増加し、システム全体の水銀除去率も向上。これは、排ガス中の水分濃度上昇による悪影響よりも、塩素濃度の上昇による水銀酸化反応促進効果の方が大きいと考えられる。



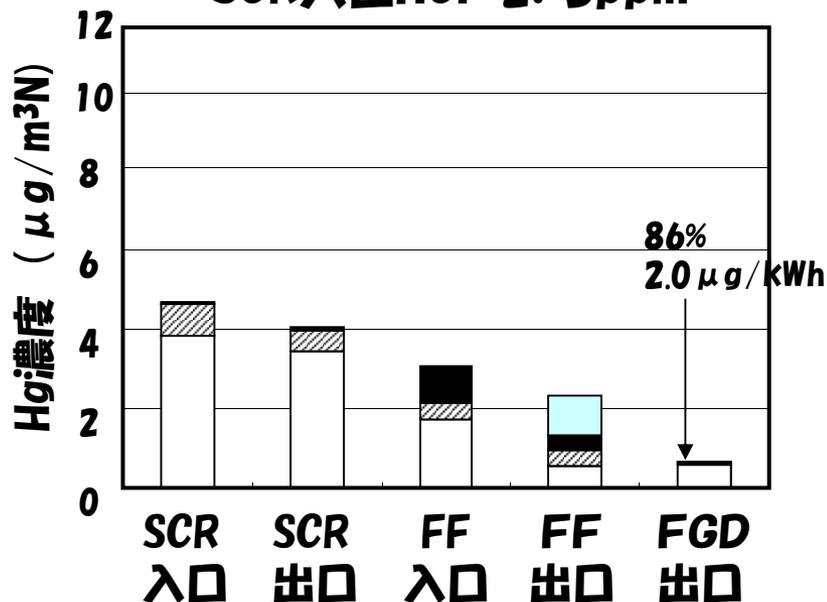
# 小型炉試験結果 酸素燃焼排ガスにおける水銀除去特性

## コールバレー炭



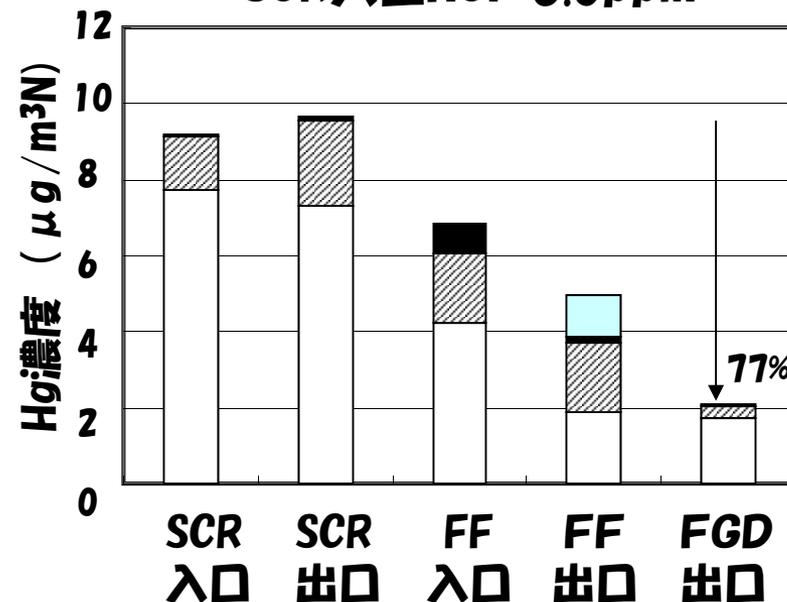
通常燃焼時

SCR入口HCl=2.5ppm



酸素燃焼時(循環比:0.75)

SCR入口HCl=6.0ppm

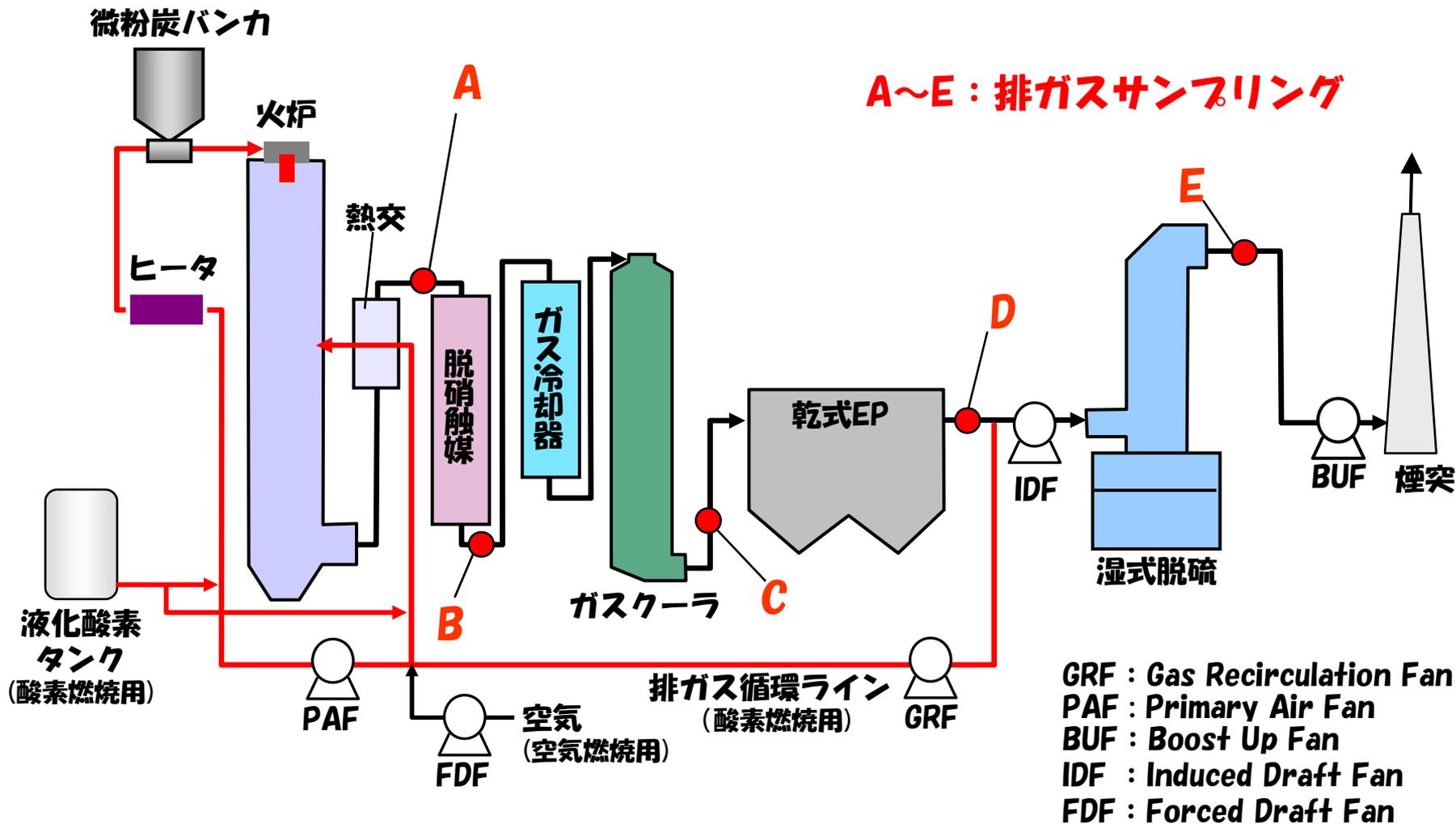


・低塩素炭の場合は、濃縮後の塩素濃度も低いため、水銀酸化反応の増加が少なく、システム全体の水銀除去率も向上しない。

# 大型燃焼炉試験結果 (平成21～22年度)

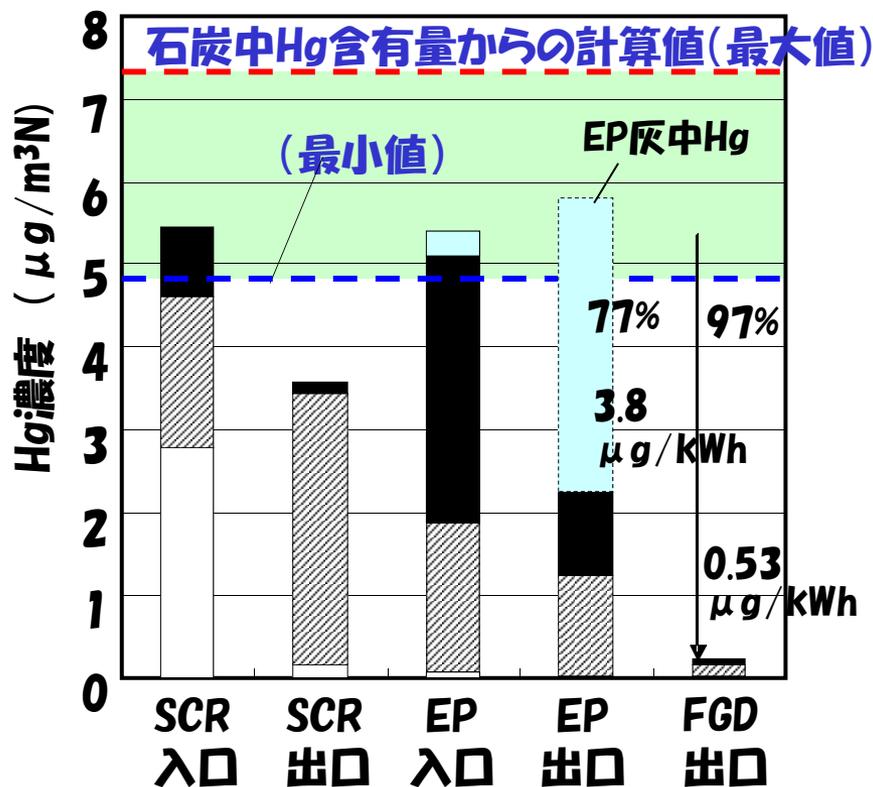


石炭供給量 : 120kg/h  
排ガス量 : 1200m<sup>3</sup>N/h

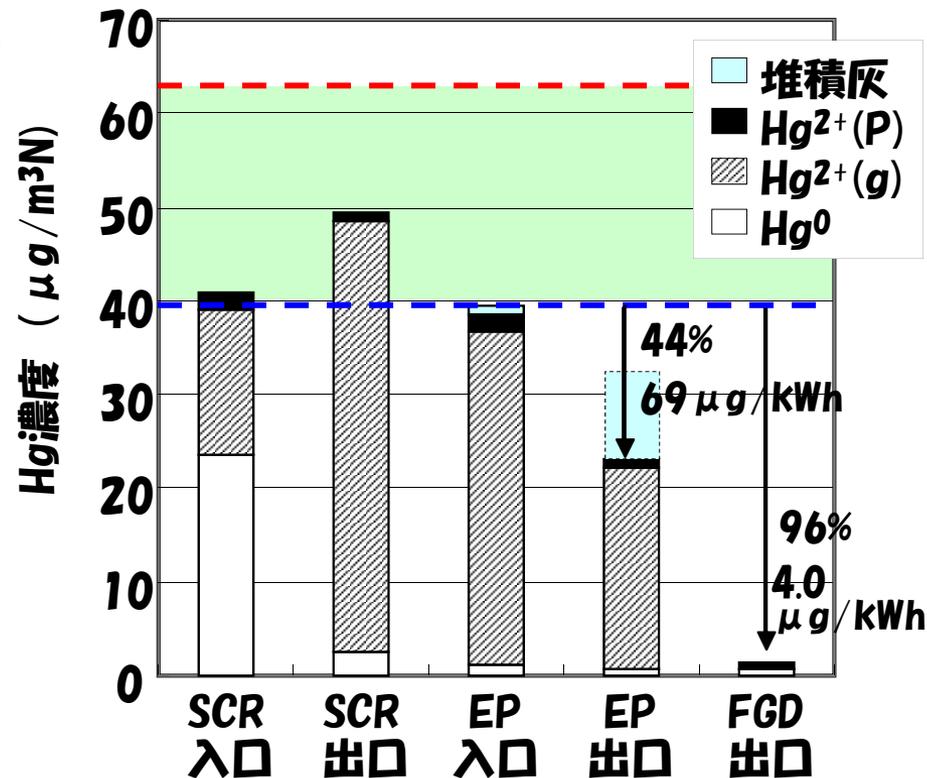


分析項目	石炭名		コールバレー 炭	クインサム炭	パトリオット 炭	中国炭 (銘柄不明)	
	ベース	単位					
高位発熱量	気乾	KJ/kg	26,270	27,180	27,330	15,660	
全水分	到着	%	10.3	7.23	12.2	8.67	
工業分析	気乾試料水分	気乾	5.62	3.65	9.23	2.04	
	揮発分	無水	35.86	36.28	40.43	19.04	
	固定炭素	無水	51.84	49.68	50.15	33.04	
	灰分	無水	12.3	14.04	9.42	47.92	
元素分析	C	無水	68.66	68.61	71.80	40.88	
	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	

## クインサム炭(EP温度:160°C)



## 中国炭(EP温度:160°C)

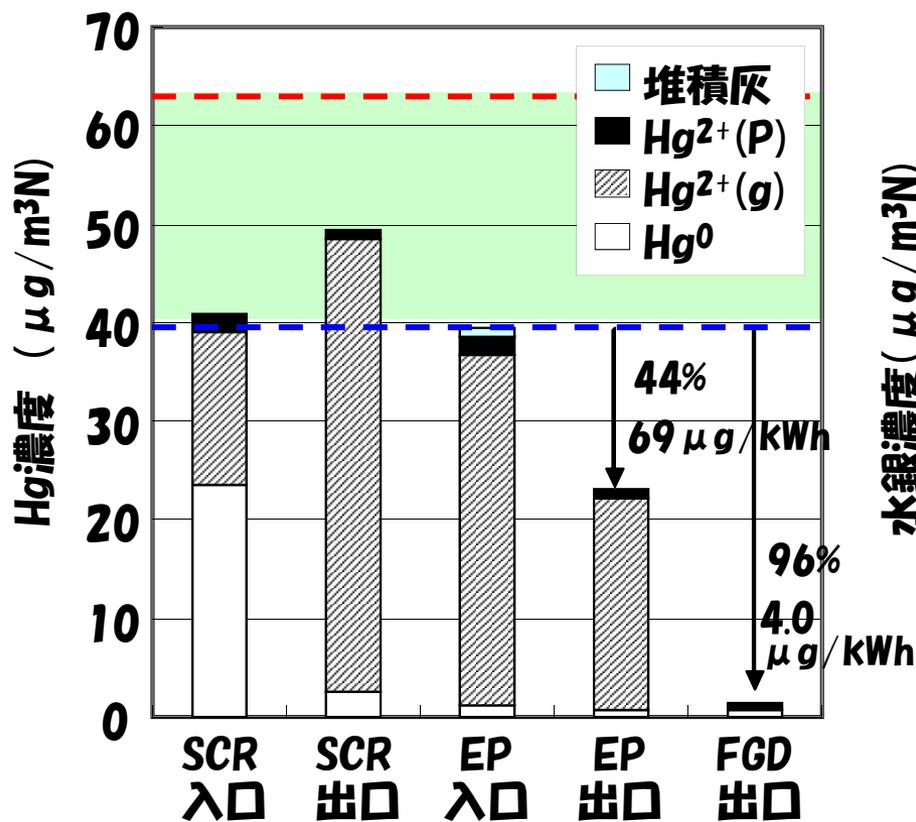


・石炭中Hg濃度がばらつくこと、及び排ガス中Hg濃度がSO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>等比べて、1/1000以下と低いことから、Hg測定値のばらつきあり。

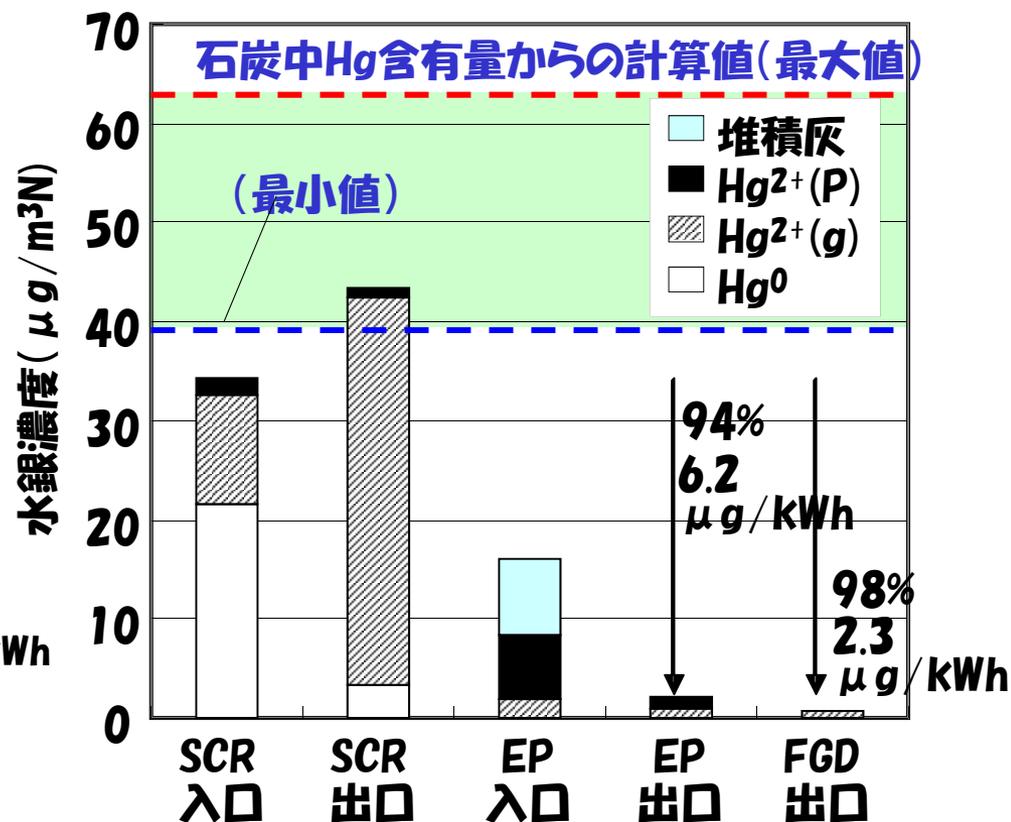
・クインサム炭ではEP部だけでは、水銀除去率は77%(水銀排出量:3.8 μg/kWh)  
脱硫装置により、水銀除去率97%(水銀排出量:0.53 μg/kWh)となり、目標値達成

・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

中国炭(EP温度:160°C)

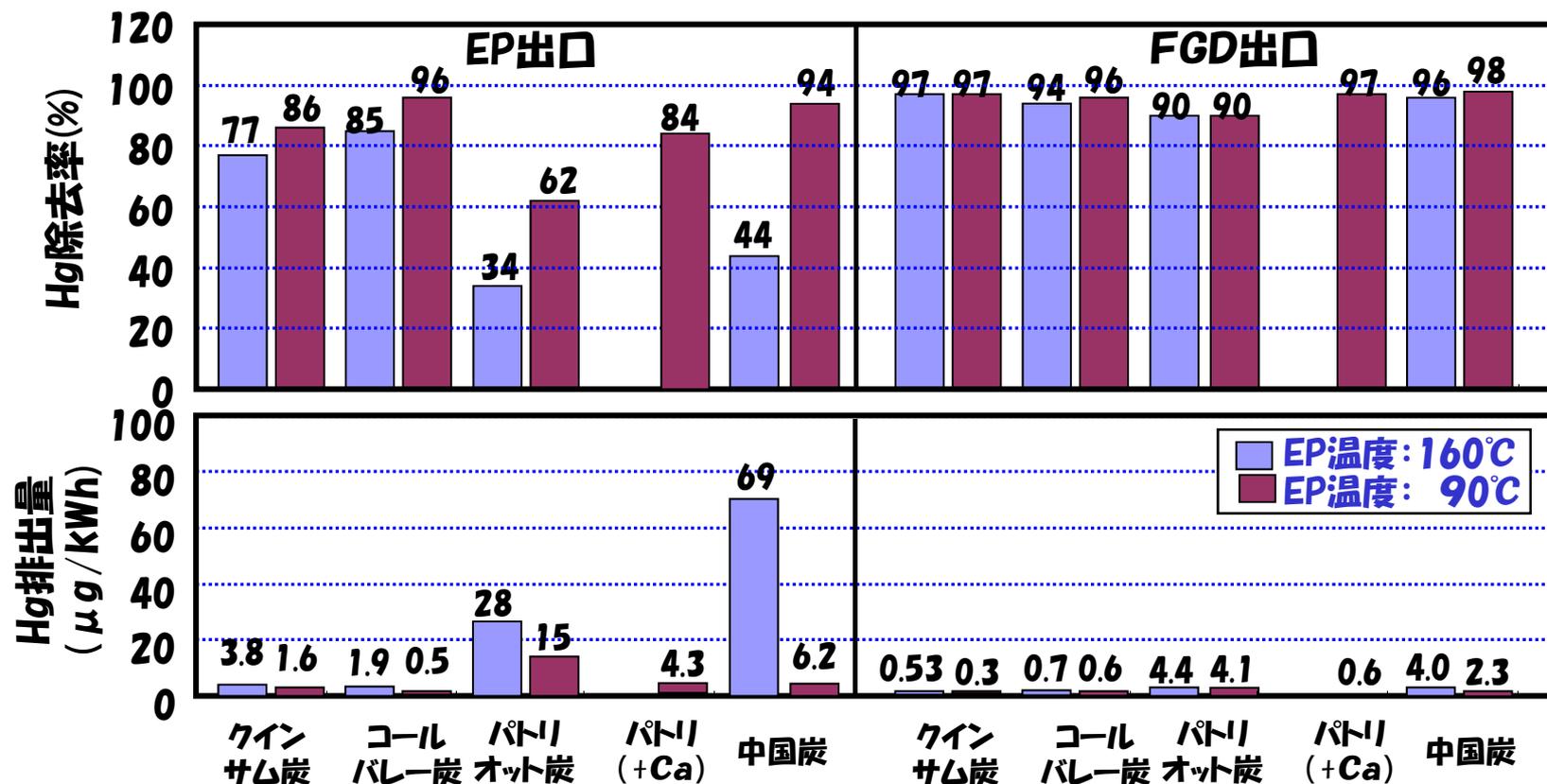


中国炭(EP温度:90°C)



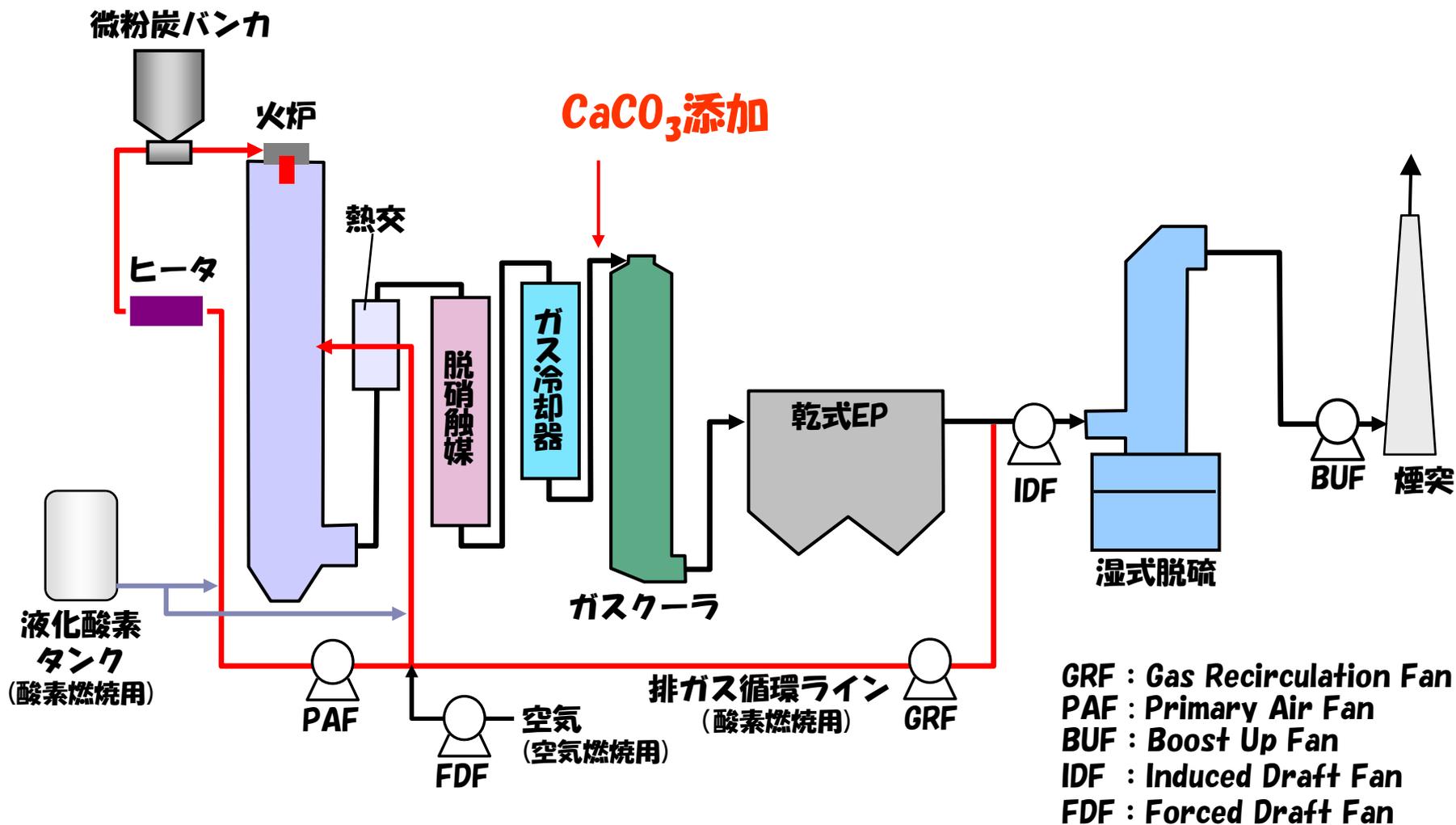
・集塵部のガス温度を90°Cに下げることによって、集塵部の水銀除去率が向上し、脱硫装置出口の水銀発生量も2.3 μg/kWhまで低減可能を確認。

# 5.プロジェクト詳細説明 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



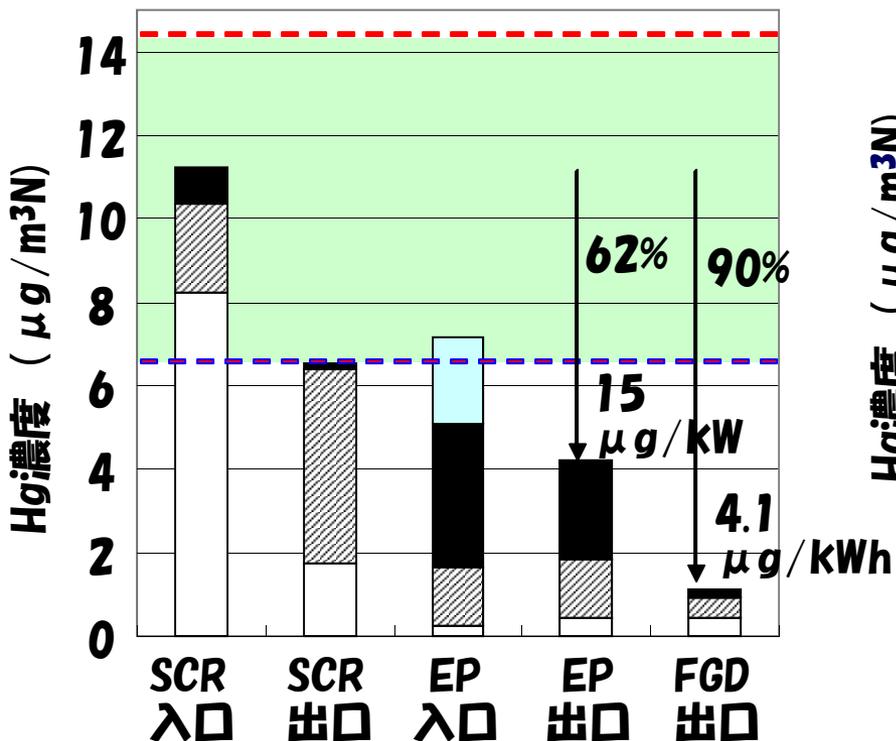
- ・集塵部のガス温度を90°Cに下げることによって、他の石炭における水銀除去率も向上
- ・ただし、排ガス中のSO<sub>2</sub>及びSO<sub>3</sub>濃度が高いパトリオット炭ではその効果が低い。排ガス中のSO<sub>3</sub>が先に灰表面の水銀吸着サイトに付着し、水銀の吸着を阻害していると考えられる。

→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。

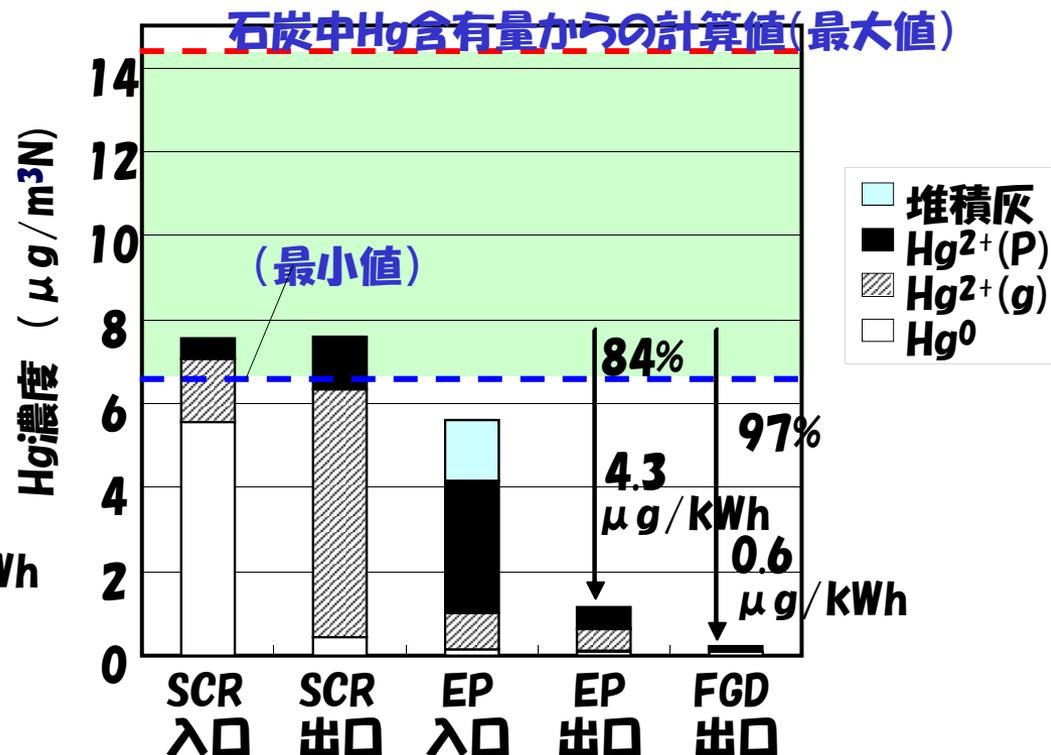


・灰への水銀吸着を阻害しているSO<sub>3</sub>を除去する方法として、CaCO<sub>3</sub>添加を検討

パトリオット炭(EP温度:90°C, Caなし)

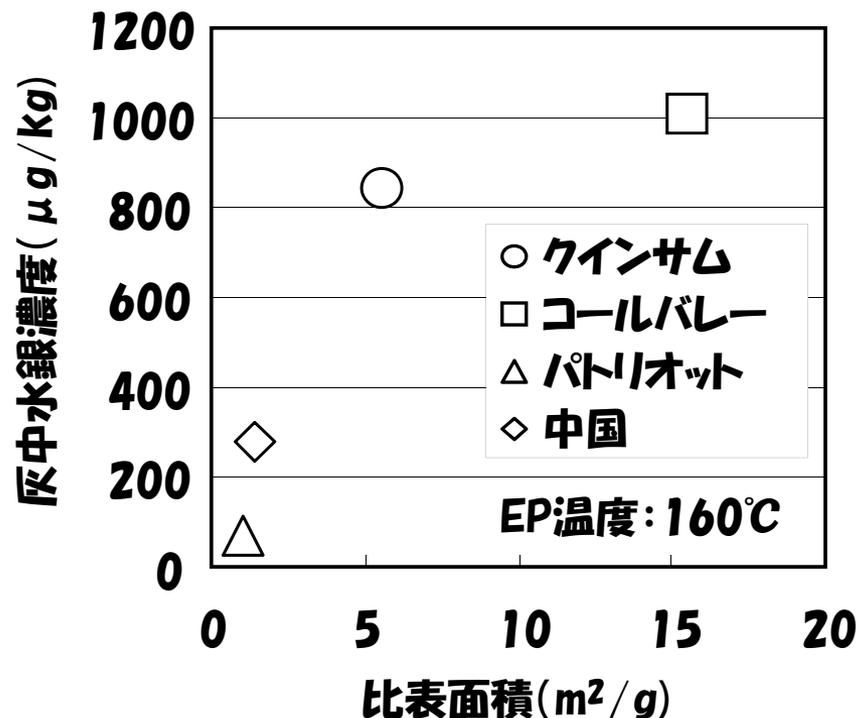


パトリオット炭(EP温度:90°C, Ca添加)

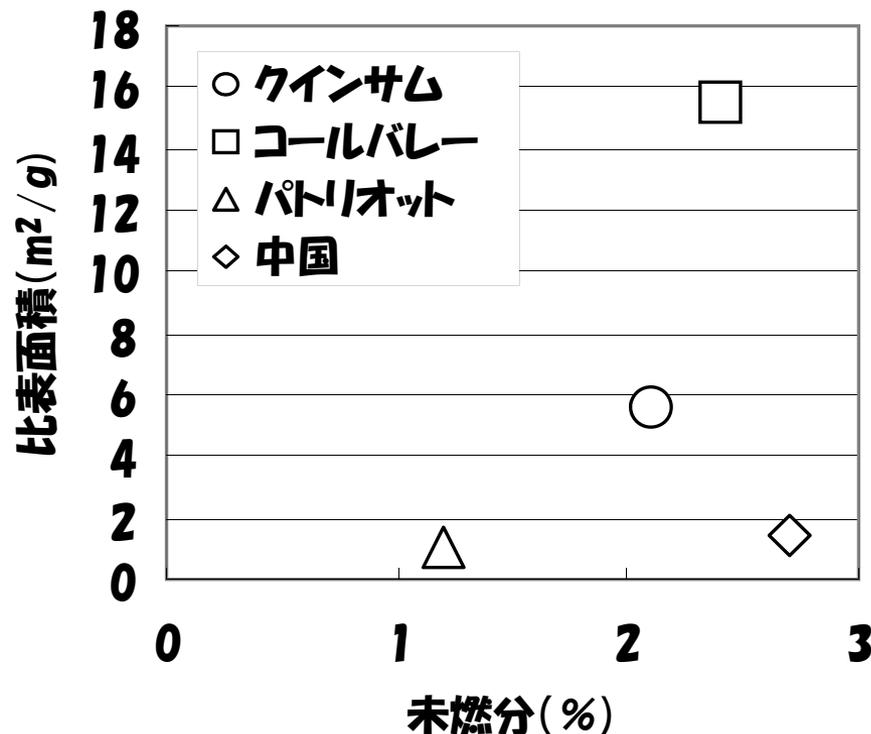


・CaCO<sub>3</sub>を添加することで、集塵部の水銀除去率が62%から84%に向上し、FGD出口の水銀排出量も0.6 μg/kWhと低減できることを確認

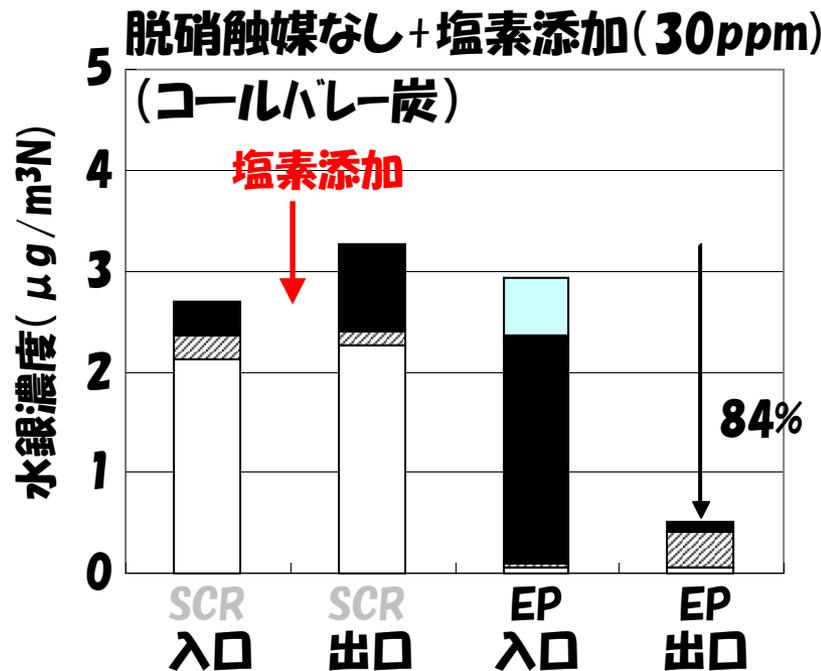
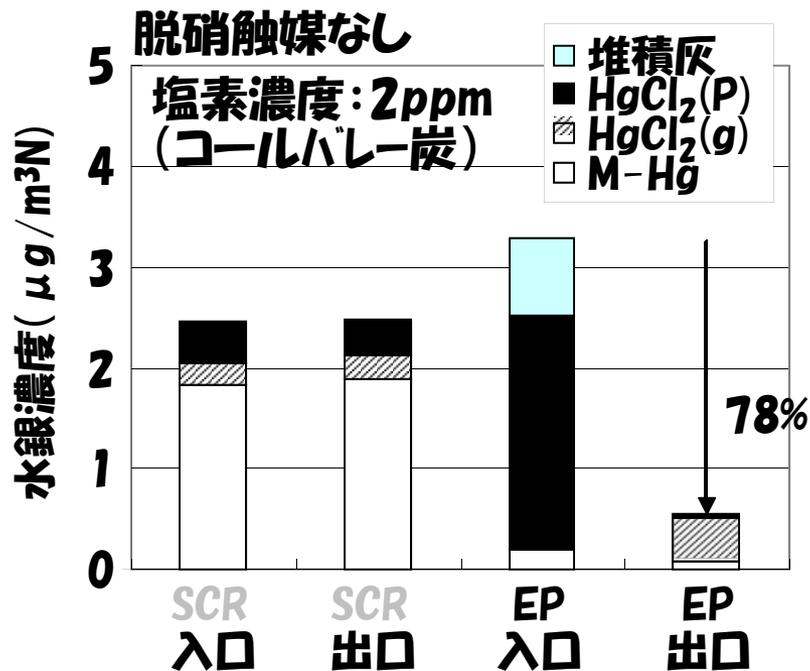
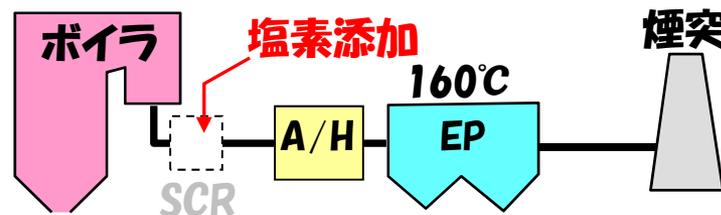
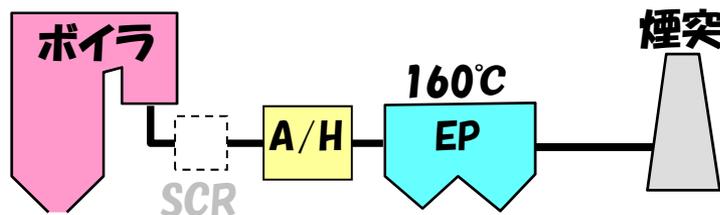
比表面積と水銀吸着量との関係



未燃分と比表面積との関係

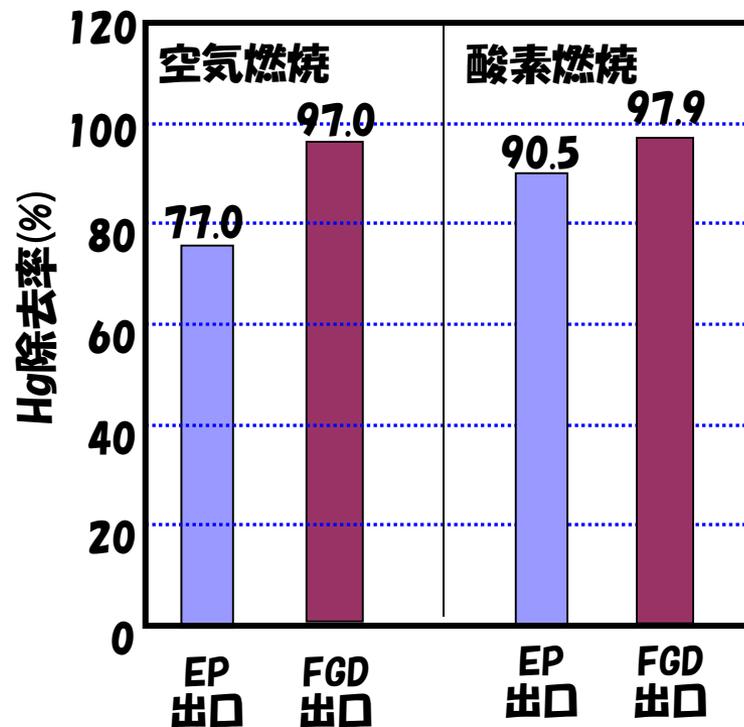
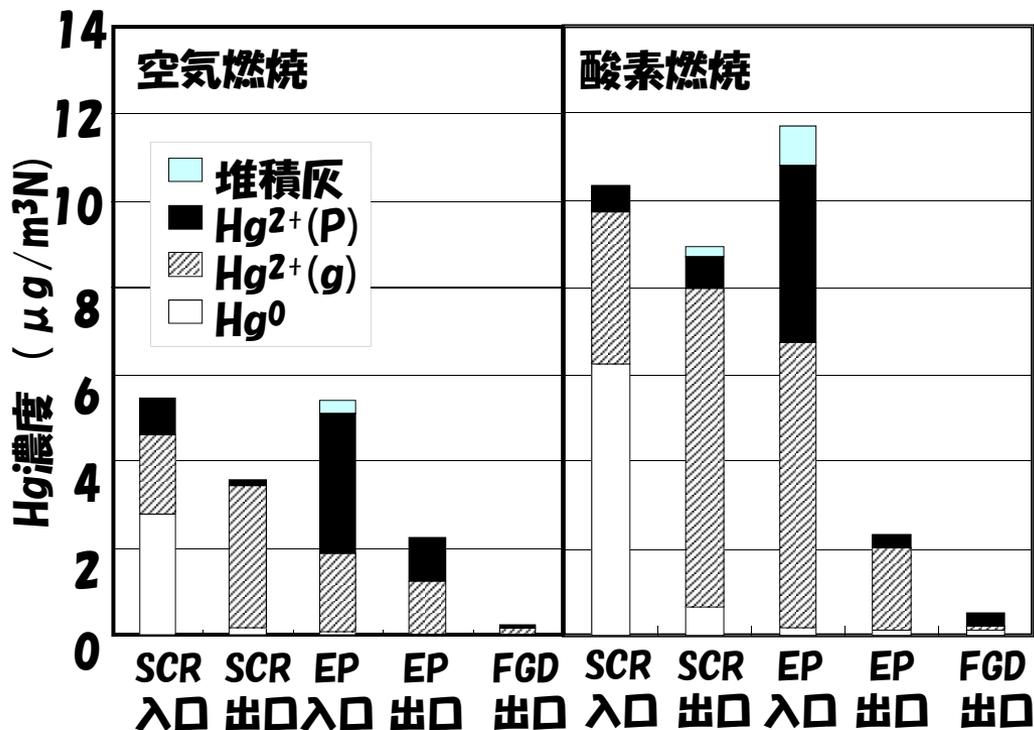


- ・中間評価のコメントを反映し、比表面積と水銀付着量との関係について検討。
- ・灰中の比表面積が増加すると、水銀の吸着量は増加する傾向あり。
- ・ただし、比表面積が大きい、コールバレー炭やクインサム炭の未燃分は、2%程度で特に大きいわけではなく、他の要因があると考えられる。



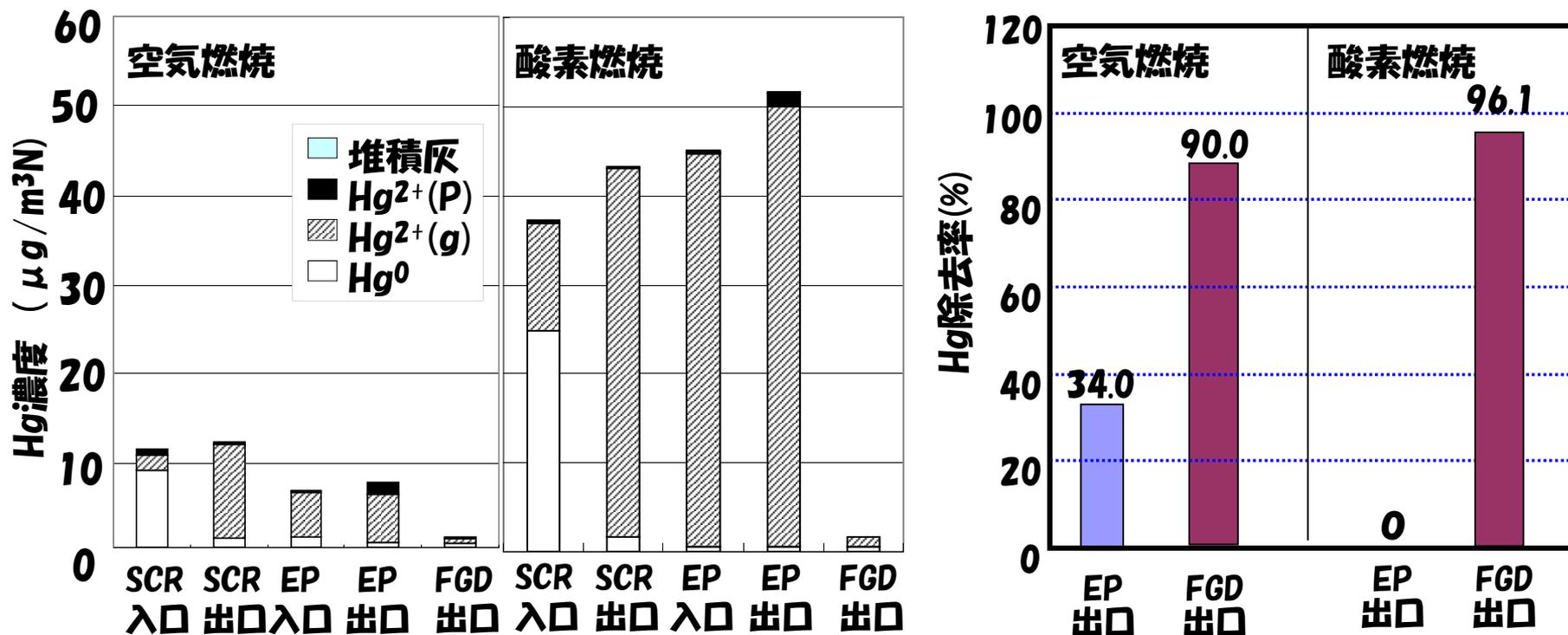
- ・中間評価のコメントを反映し、脱硝触媒を使用しないケースについて検討。
- ・脱硝反応部の触媒を抜き出して試験を実施
- ・触媒なしでは、EP出口での水銀除去率は78%に対し、排ガス中に塩素を添加することで、水銀除去率が84%まで向上

## クインサム炭 空気燃焼と酸素燃焼の比較(EP温度:160°C)



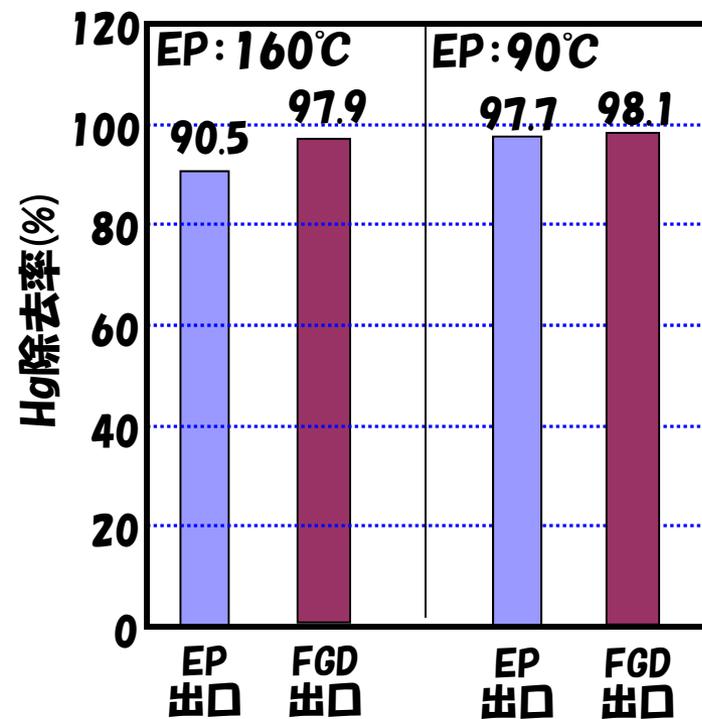
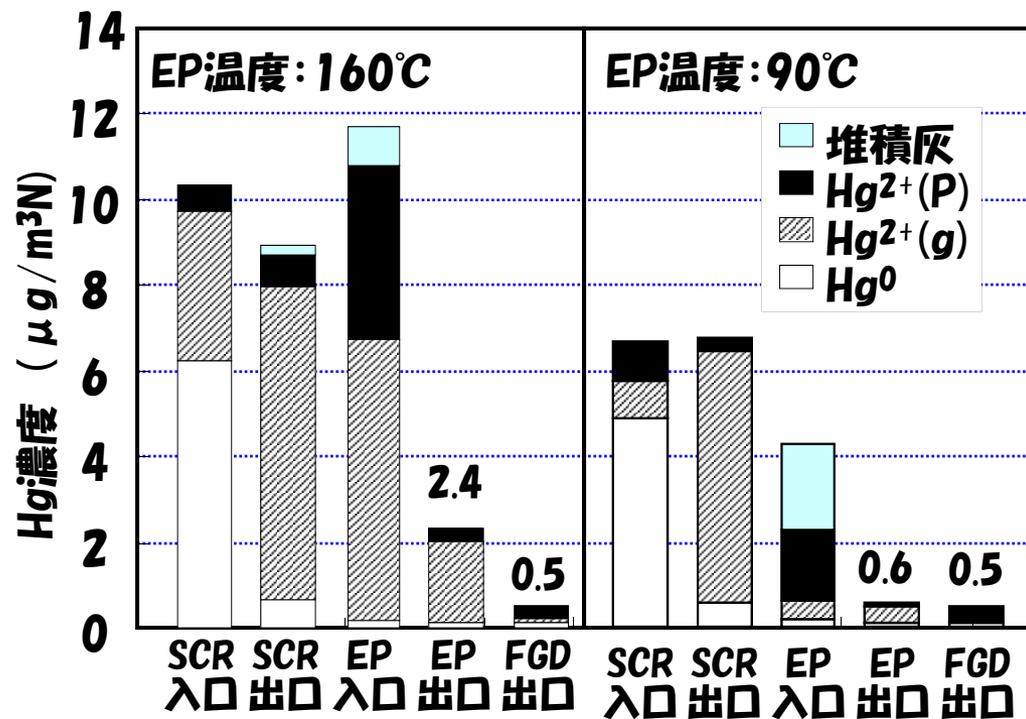
・クインサム炭の場合、酸素燃焼時は、空気燃焼時に比べてHg除去率が向上

## パトリオット炭 空気燃焼と酸素燃焼の比較(EP温度:160°C)



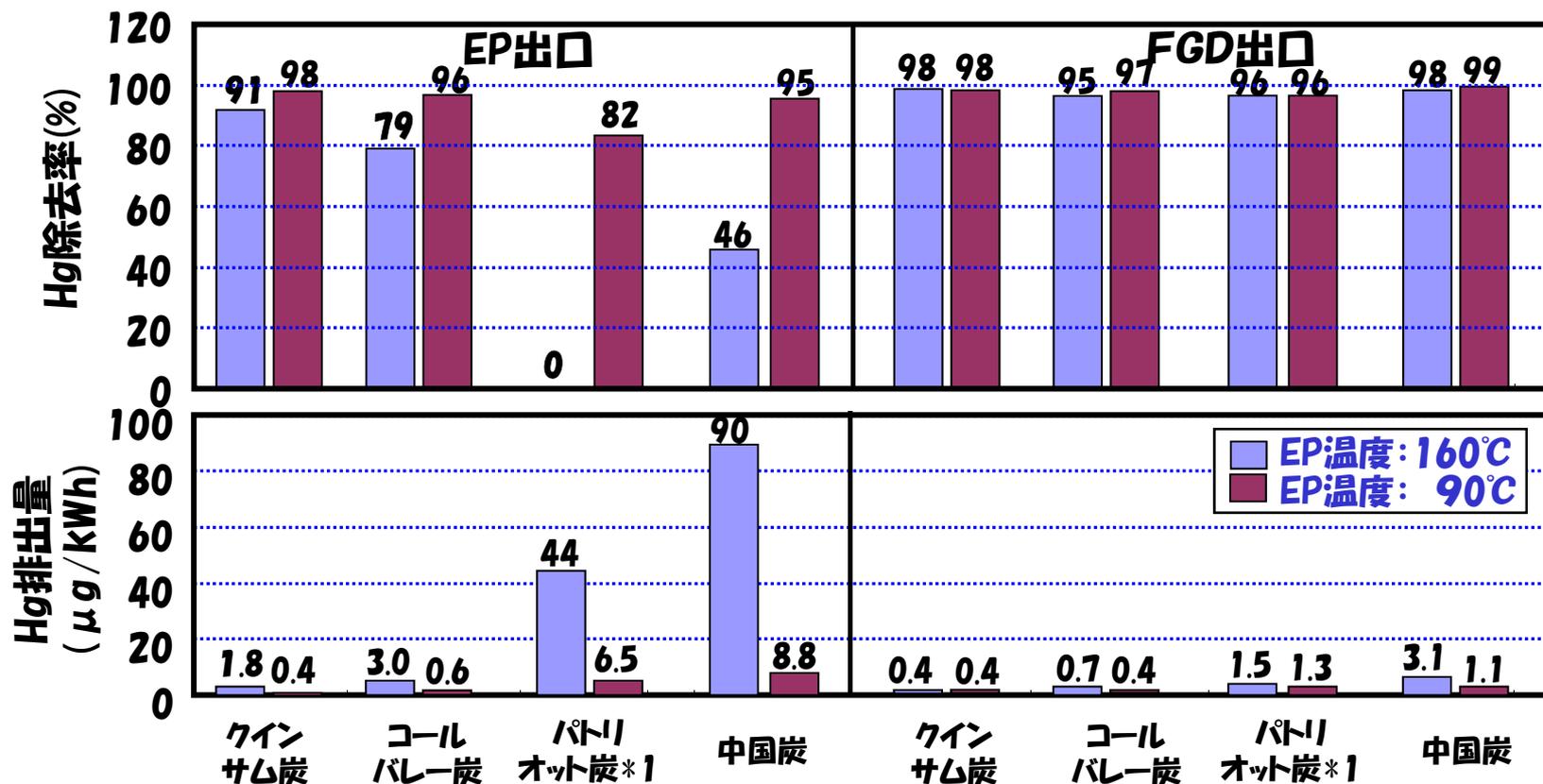
- ・パトリオット炭では、酸素燃焼時はEP出口における水銀除去率が低下。  
これは、排ガス中のSO<sub>2</sub>及びSO<sub>3</sub>濃度が、酸素燃焼により濃縮され、水銀の灰への付着阻害が増大したためと考えられる。

## クインサム炭 酸素燃焼時のEP出口温度比較



・集塵器温度低減により、水銀除去率向上を確認

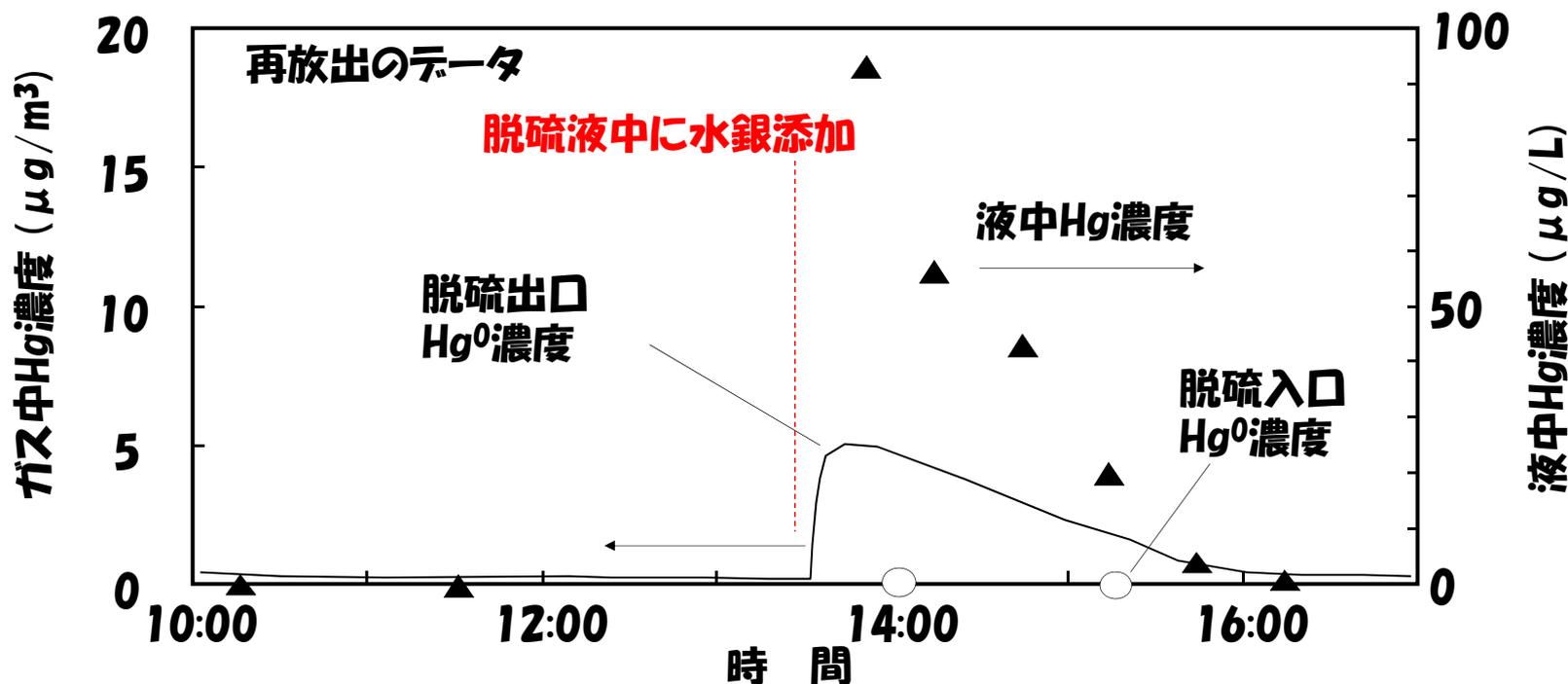
# 大型燃焼炉試験結果(酸素燃焼) 各炭種での水銀除去率と排出量



・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 $3 \mu\text{g}/\text{kWh}$ を達成できる見通しを得ることができた。

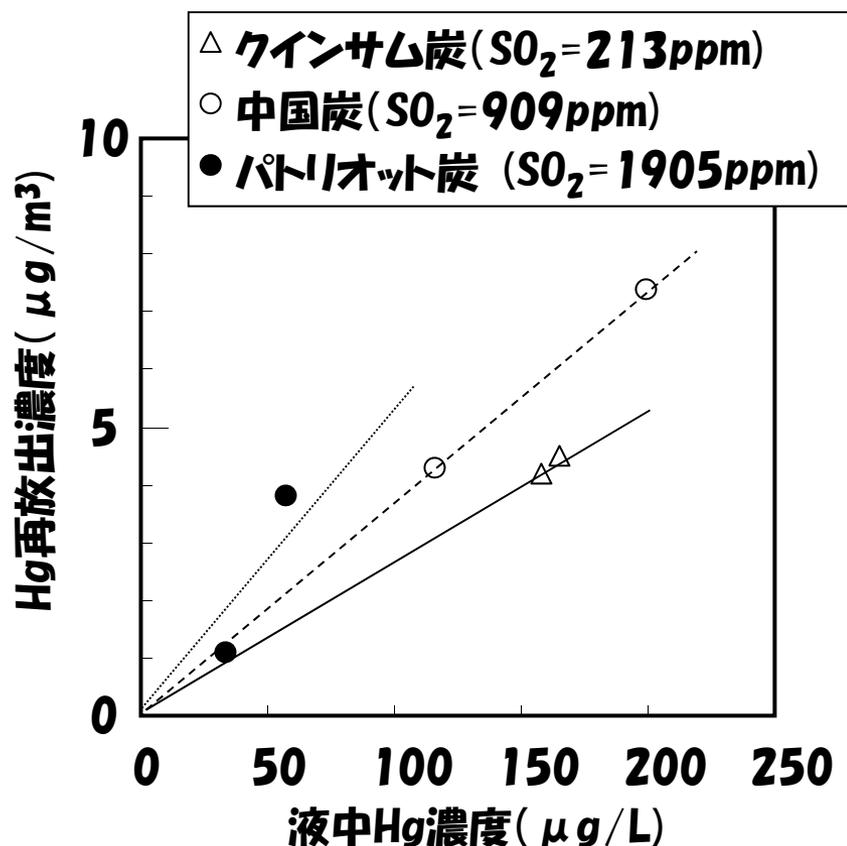
\*1:パトリオット炭は排ガス中の $\text{SO}_3$ 濃度が高くなるため、EP温度を $90^\circ\text{C}$ に下げた場合、GGHの伝熱管表面に多量の灰が付着。そのため、GGH上流より、Caを添加。水銀除去率向上は、Ca添加の効果も考えられる。

- ・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。



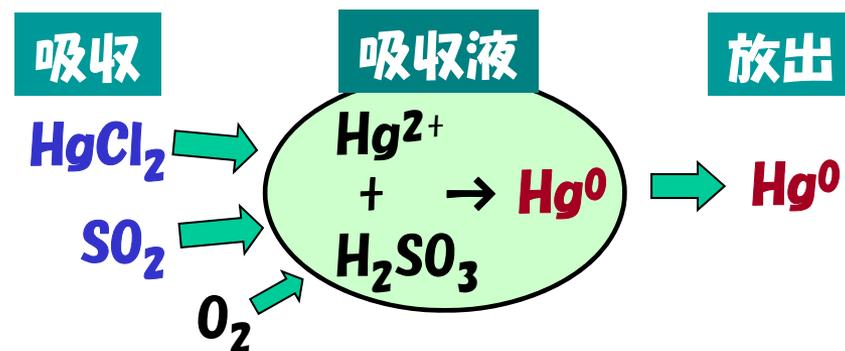
脱硫液中Hg濃度と脱硫出口排ガス中Hg濃度との関係

- ・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 $Hg^0$ 濃度が大幅に増加する。

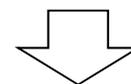


・排ガス中のSO<sub>2</sub>濃度が高くなるに従い、水銀再放出量が増加

## 水銀再放出のメカニズム

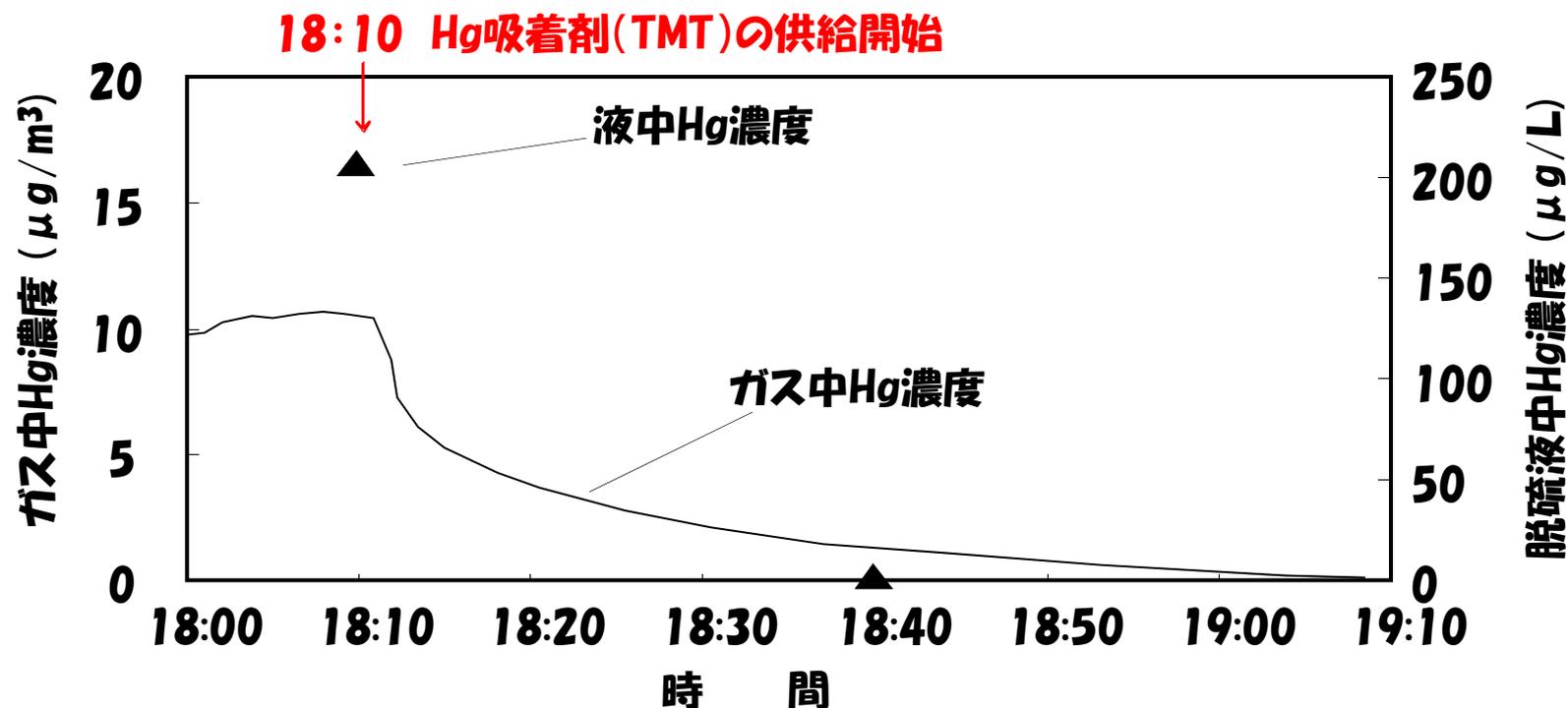


・脱硫液中のHg<sup>2+</sup>が、SO<sub>2</sub>の吸収、酸化過程でHg<sup>0</sup>に還元され、放出



・脱硫液中のHg<sup>2+</sup>を低減するHg吸着剤が有効と考えられる。

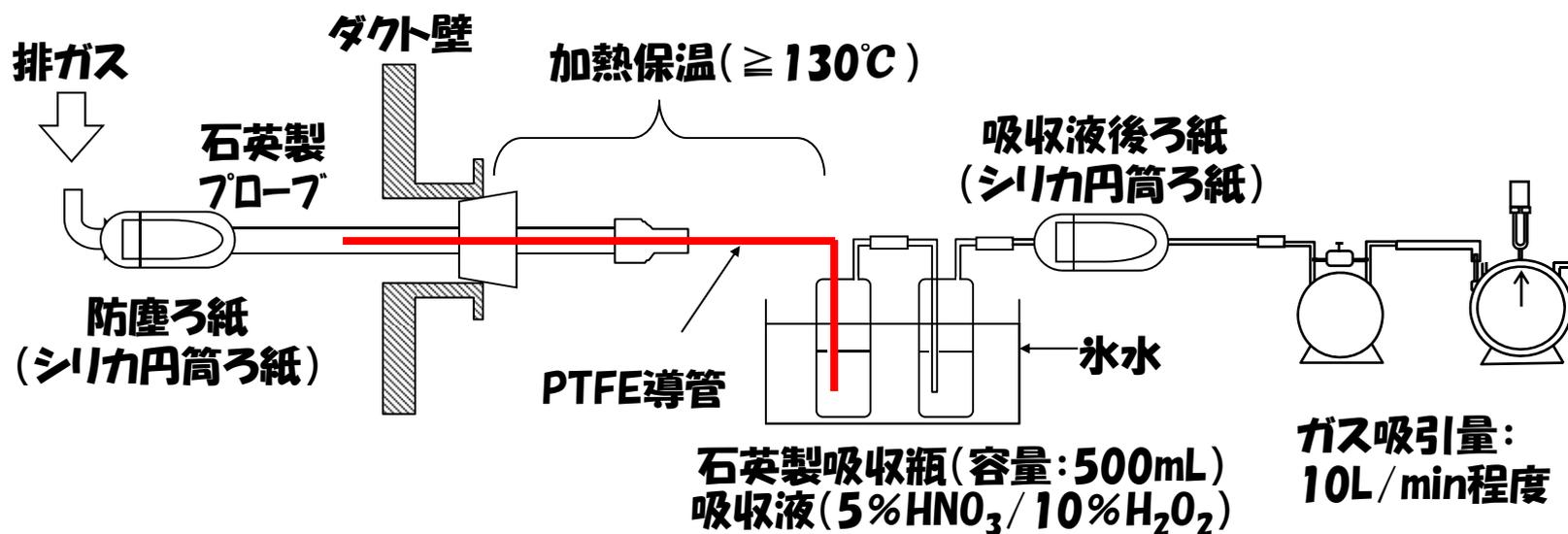
- ・脱硫液中の水銀を効率よく除去するため、水銀吸着剤の効果を検証

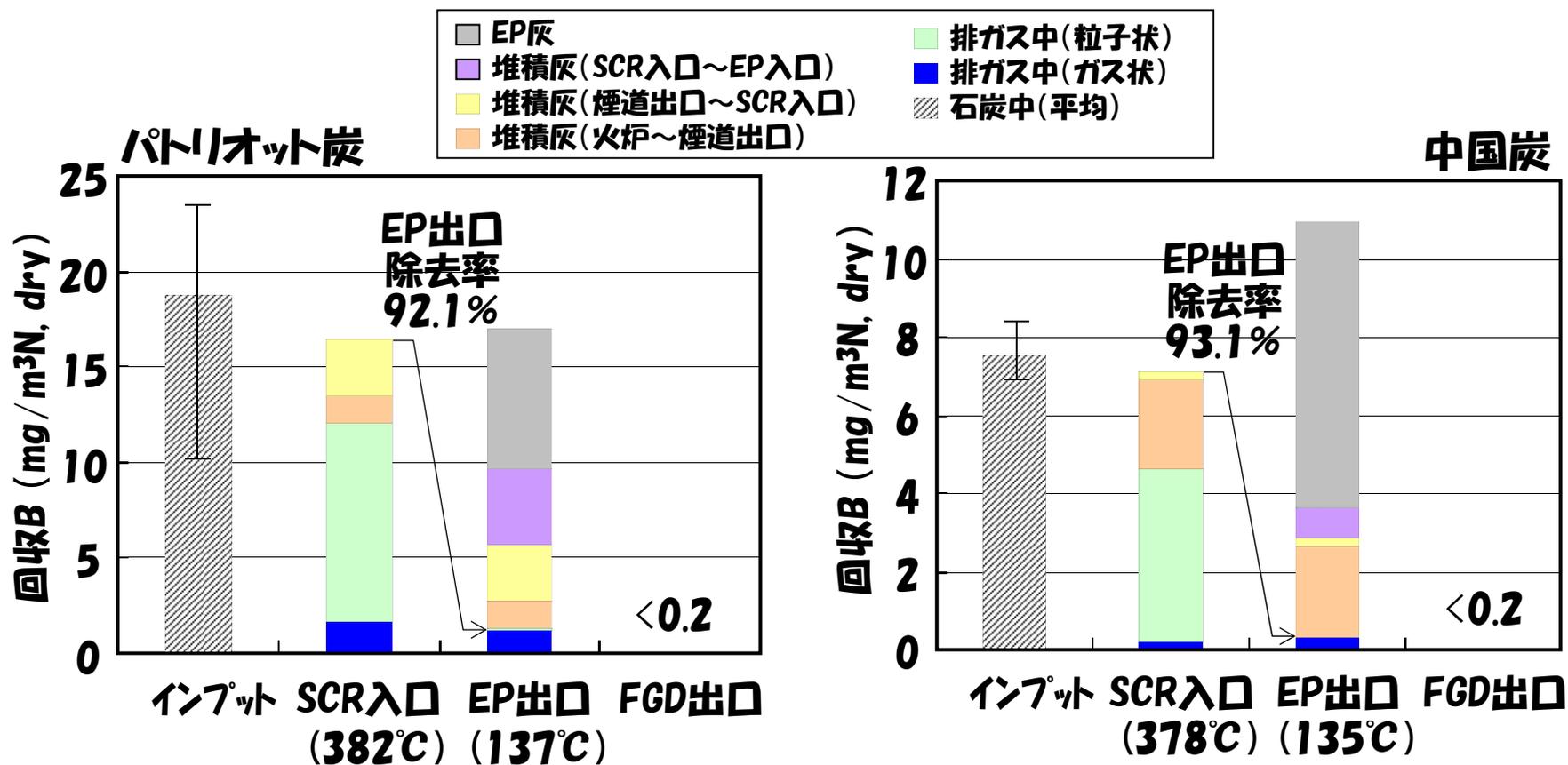


### Hg吸着剤によるHg再放出低減効果

- ・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。

- ・中間評価のコメントを反映し、標準化グループに規定した方法で、大型燃焼炉排ガス中のB,Seを測定





## Bの挙動(EP部温度: 160°C)

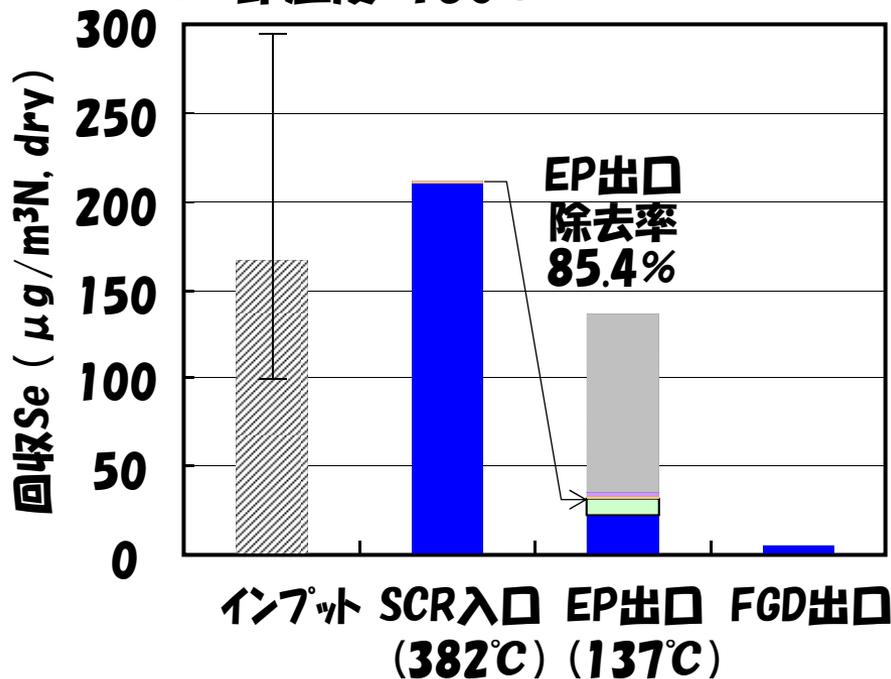
- ・排ガス中の形態別B及び堆積灰中のB量を測定し、精度良くBを測定可能なことを確認
- ・BはSCR入口部で大部分が灰粒子側に移行しており、集塵部で大部分(約90%)が除去可能であり、また、残りのBは、FGD部で除去される。
- ・パトリオット炭と中国炭では、同様の傾向となった。

# 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)

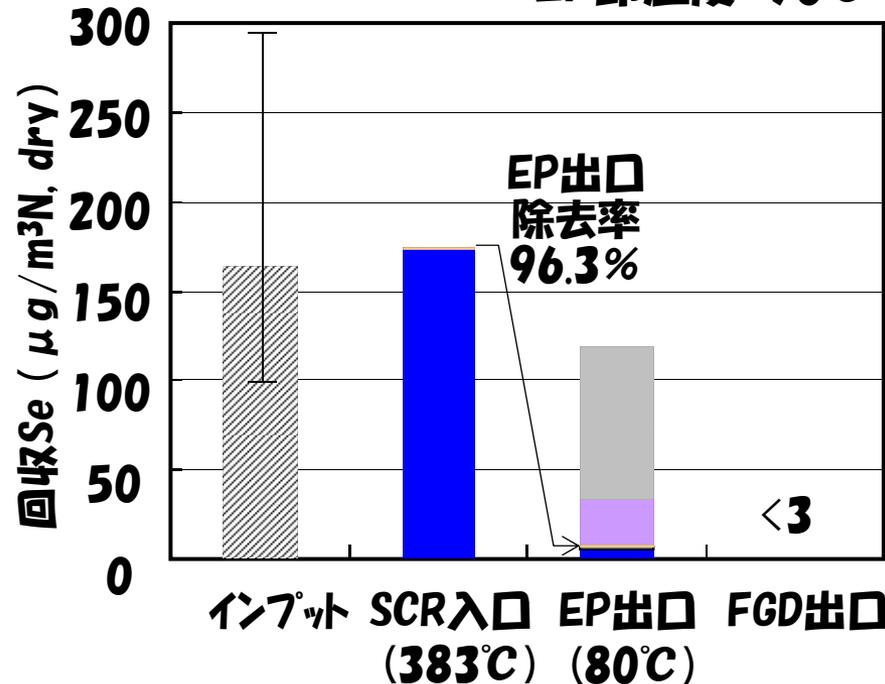
## 5.プロジェクト詳細説明



EP部温度: 160°C



EP部温度: 90°C

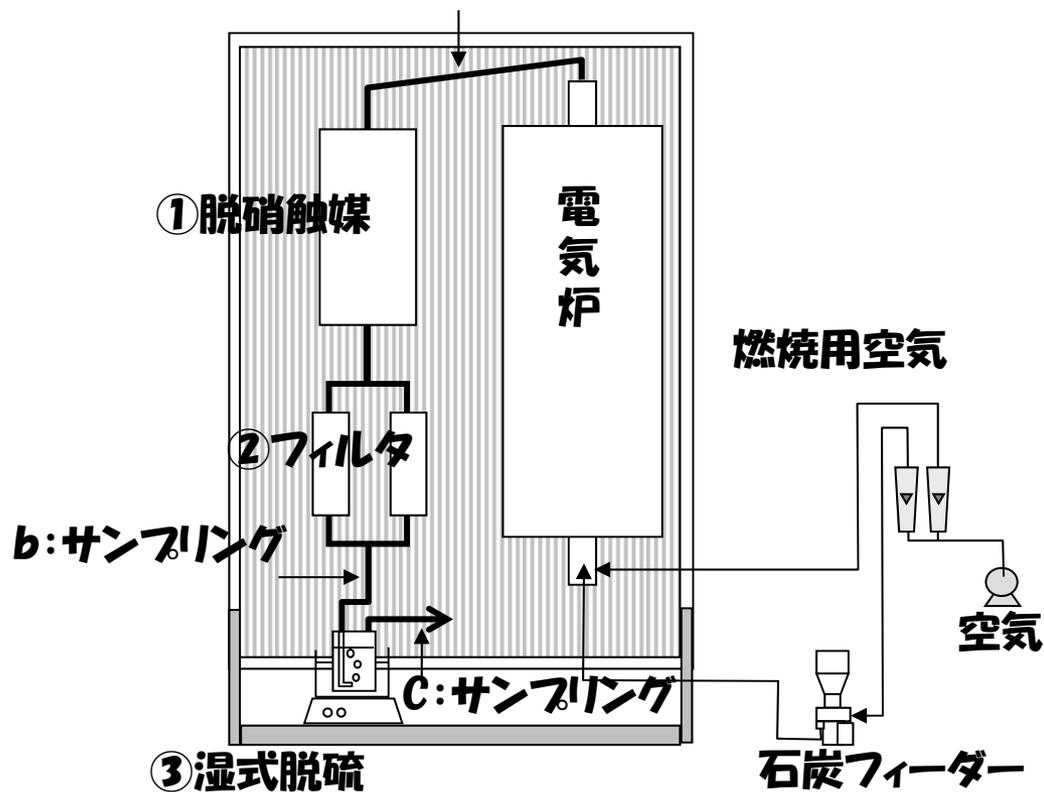


### Seの挙動(パトリオット炭)

- ・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°Cに下げることによって、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。

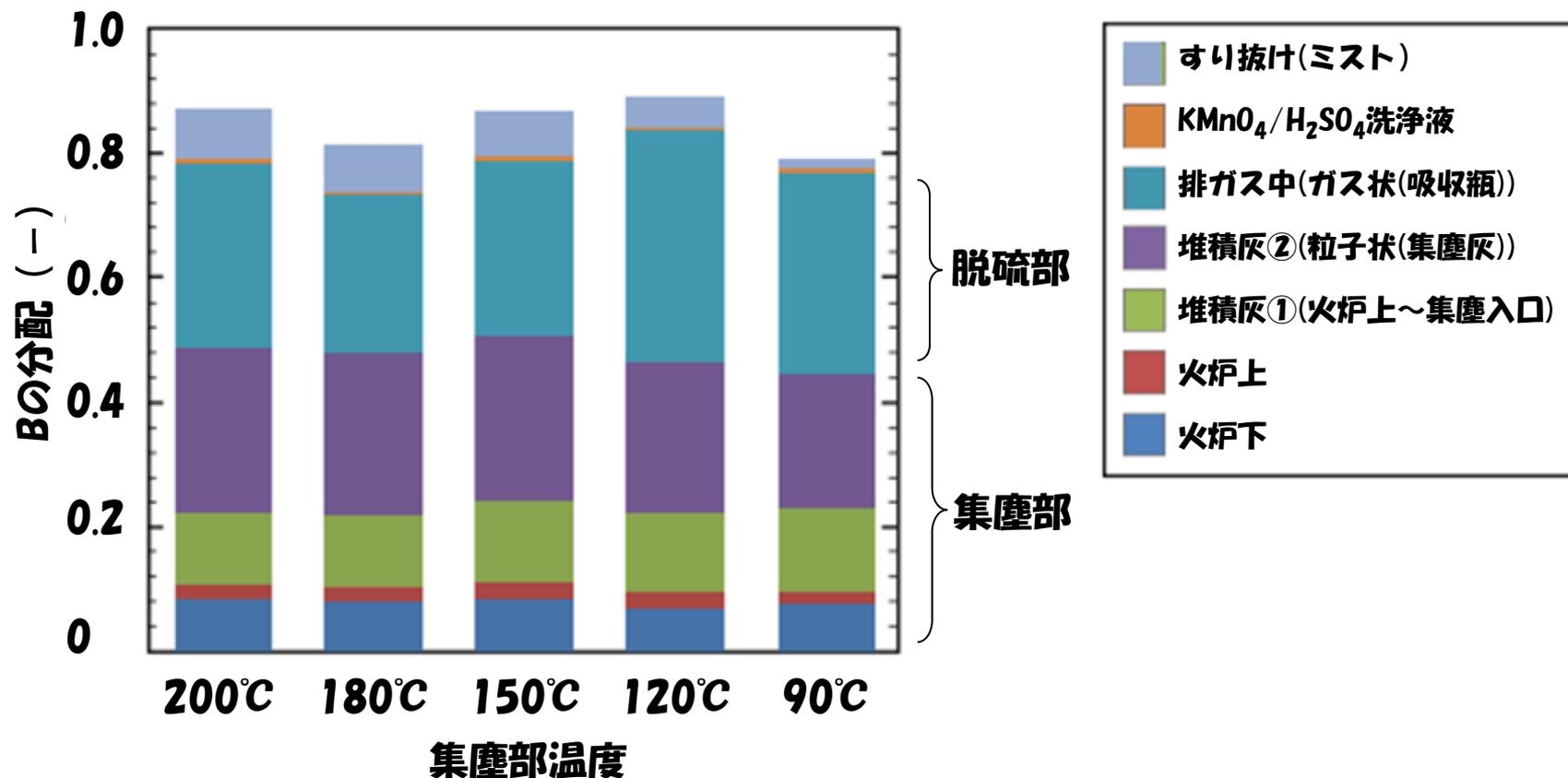
# 5.プロジェクト詳細説明 基礎試験による排ガス中B,Seの挙動解明 (再委託先:秋田大学)

A:ガスサンプリング



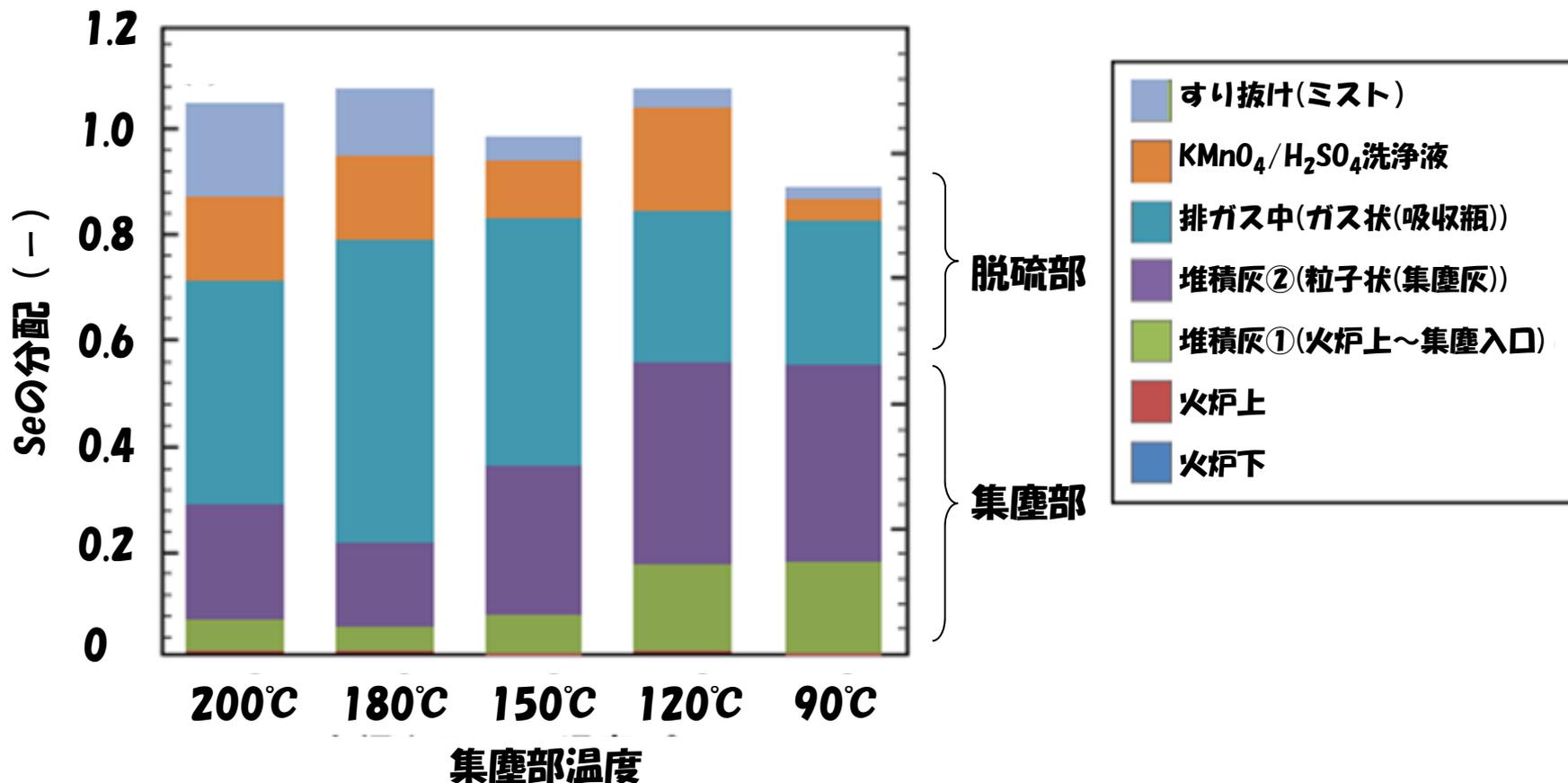
- ・中間評価のコメントを反映し、基礎試験により排ガス中B,Seの挙動を評価
- ・石炭(パトリオット炭)を電気炉で燃焼し、発生した排ガス及び灰中のB,Seを測定。
- ・フィルタ部(実機では電気集塵機に相当)のガス温度を変化させ、B,Seの挙動を評価。

# 5.プロジェクト詳細説明 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)



- ・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。

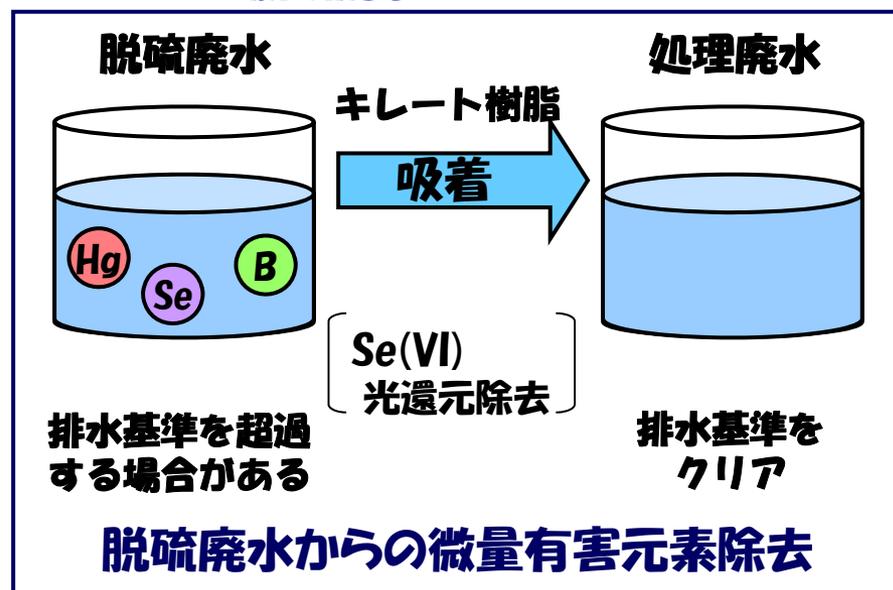
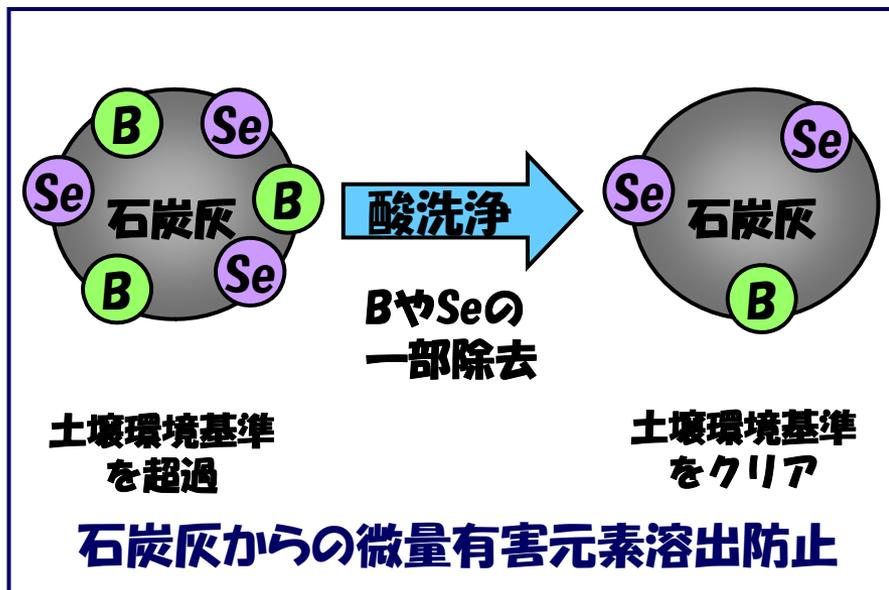
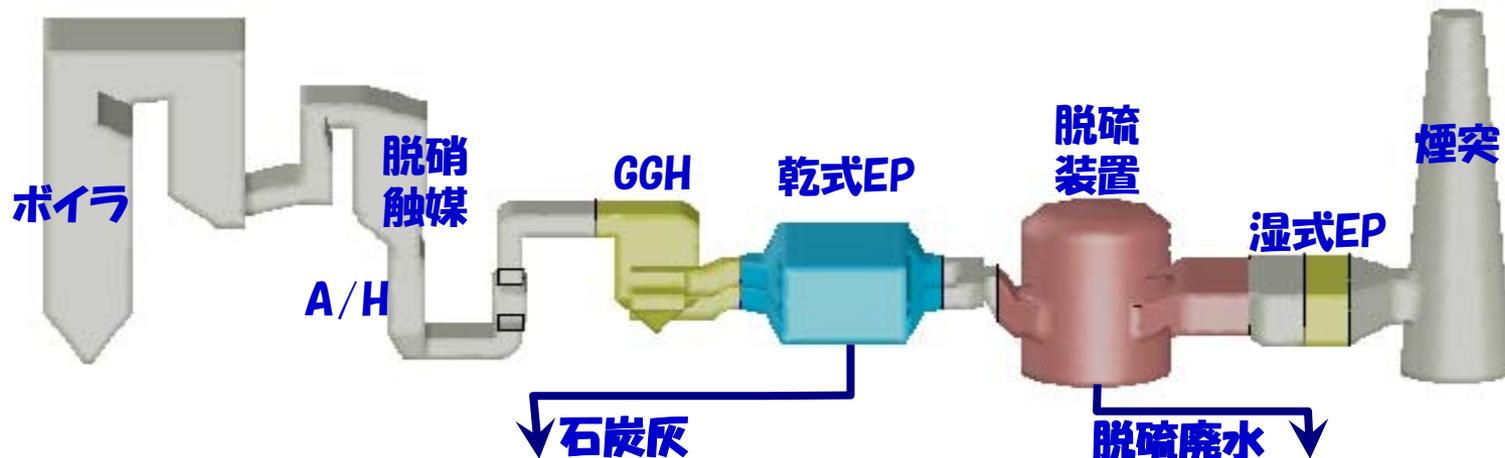
# 5.プロジェクト詳細説明 基礎試験による排ガス中B,Seの挙動解明 (再委託先:秋田大学)

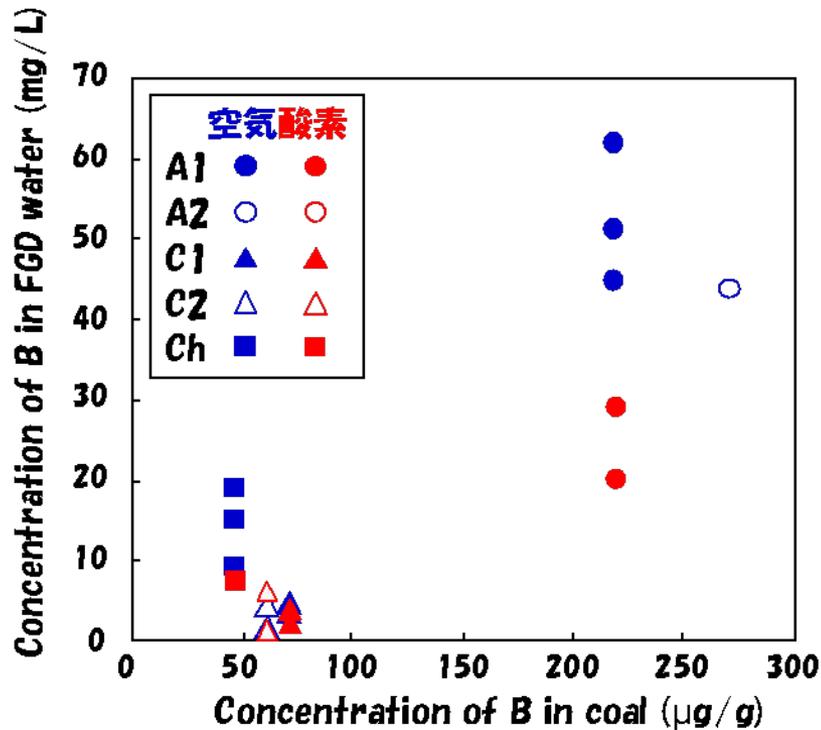


- ・セレン(Se)は, 20~60%が灰に付着しており, フィルタ部で除去される。
- ・フィルタ部の温度を下げることで, 灰への付着割合が増加しており, 集塵部のガス温度を下げることで, 集塵部でのSe除去率を向上させることが可能。
- ・残りのセレン(Se)は, 脱硫部でほとんどが除去されることが分かる。

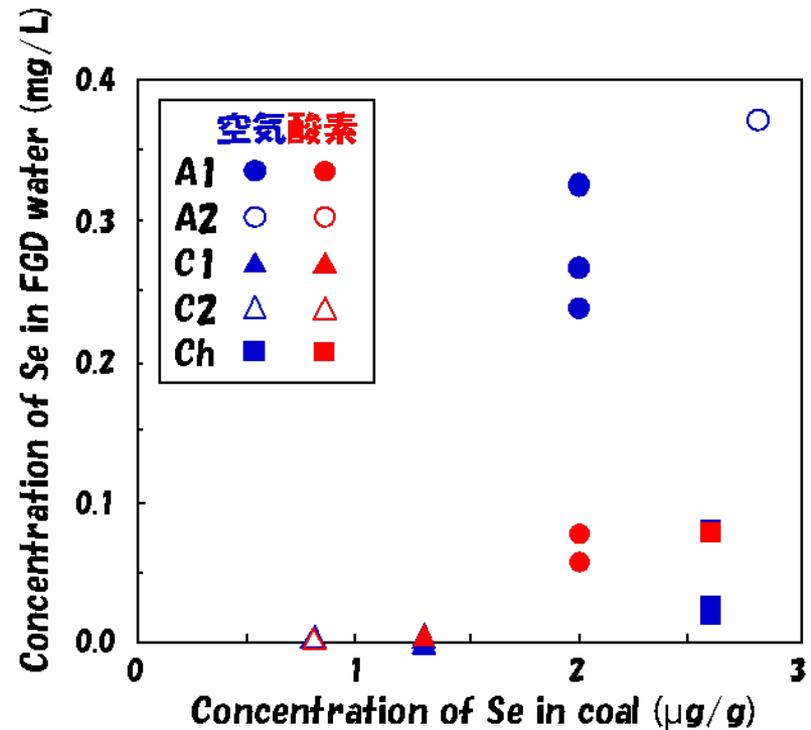
# 廃水処理技術の開発 (再委託先:鹿児島大学)

## 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)





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

- ・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

# 5.プロジェクト詳細説明 石炭灰からの有害微量元素の溶出 挙動解析(再委託先:鹿児島大学)

## 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

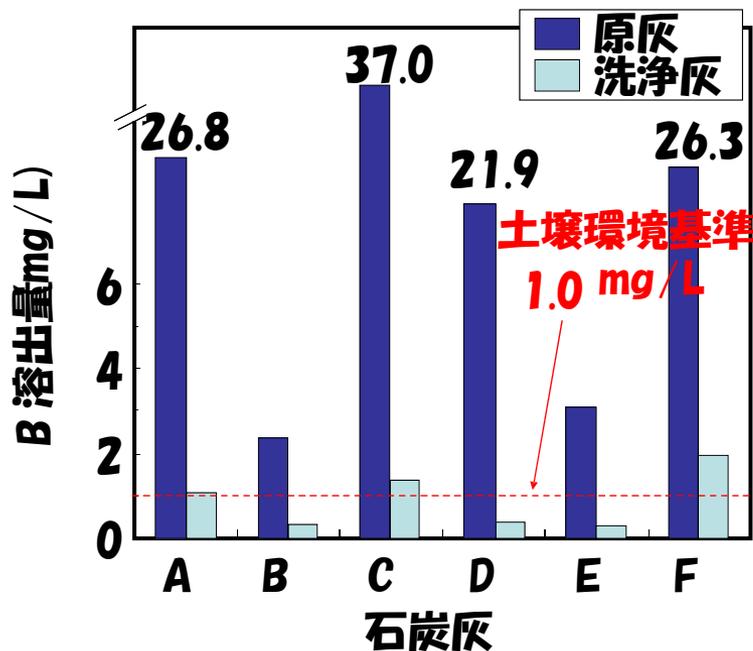
溶出元素	Co-Air	Qu-Air	Ch-Air	Pa-Air	Co-Oxy	Pa-Oxy	土壤環境基準	埋立基準
As	N.D	0.007	N.D	0.003	N.D	0.6	0.01	0.3
B	6.6	8.0	3.4	45.6	4.3	85.2	1	
Cd	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.01	0.3
Cr	1.1	0.9	0.8	0.6	1.0	4.4	0.05(6価)	1.5(6価)
Hg	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0005	0.005
Pb	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.01	0.3
Se	0.04	0.08	0.2	0.1	0.04	0.04	0.01	0.3

### 空気燃焼 (Air)

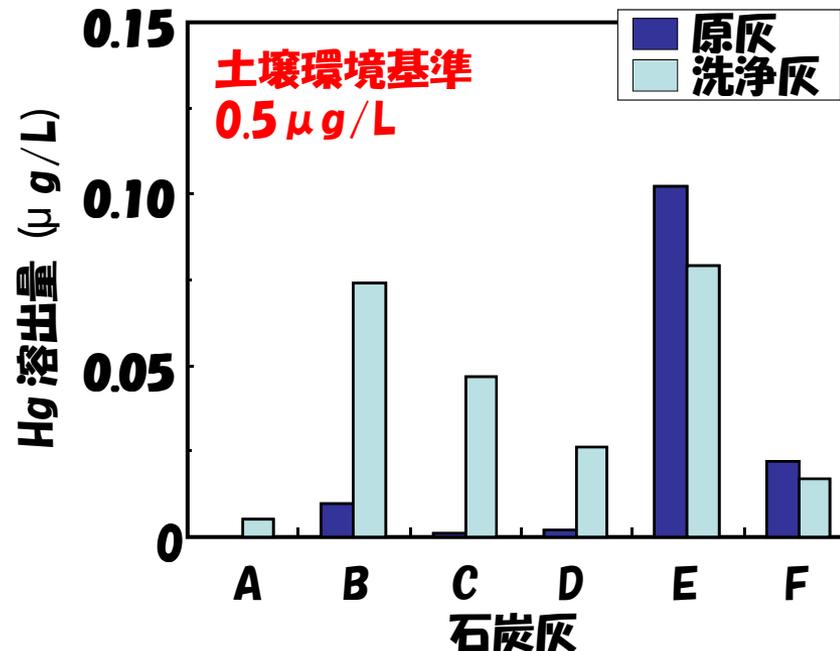
- ・ B, Seが土壤環境規準を超過。埋立基準は満足。

### 酸素燃焼 (Oxy)

- ・ Pa炭など高硫黄炭の灰では、Asの溶出。



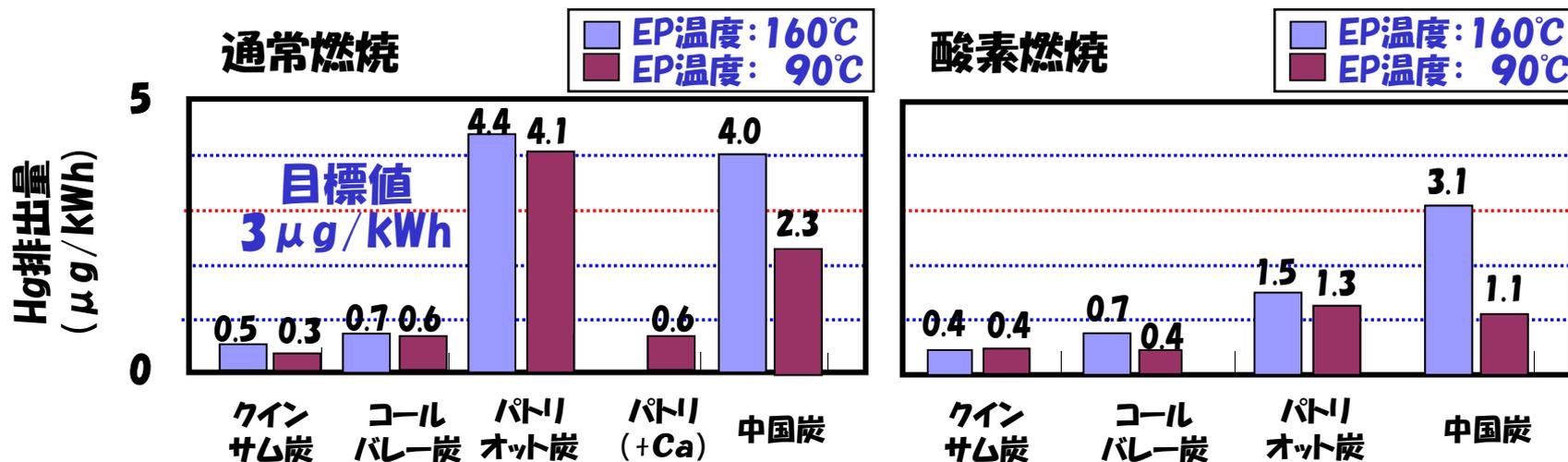
塩酸洗浄によるB溶出抑制



塩酸洗浄によるHg溶出特性

・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

## 各炭種での水銀除去率と排出量



- ・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 μg/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

## (1) 特許出願状況

特許出願件数: 7件

## (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

## 特許出願状況

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	ボイラフラント
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

## 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	石炭焚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 ACQS 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
<b>2011.6.7</b>	<b>The 36<sup>th</sup> International Technical Conference on Coal Utilization &amp; Fuel Systems</b>	<b>Development of Mercury and SO<sub>3</sub> Control Technology using Gas Cooler in Oxy-fuel Combustion System</b>
<b>2011.9.13</b>	<b>28<sup>th</sup> International Pittsburgh Coal Conference</b>	<b>Analysis of Trace Hazardous Elements in Flue Gas Desulfurization Water and the Removal of These Elements from Water</b>
<b>2011.9.14</b>	<b>2<sup>nd</sup> International Oxy-fuel Combustion Conference</b>	<b>Study of Hg and SO<sub>3</sub> Behavior in Flue Gas of Oxy-fuel Combustion System</b>

## 投稿論文 論文投稿&lt;査読付&gt;(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>3</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

## 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。**

・CO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub>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。