

# 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

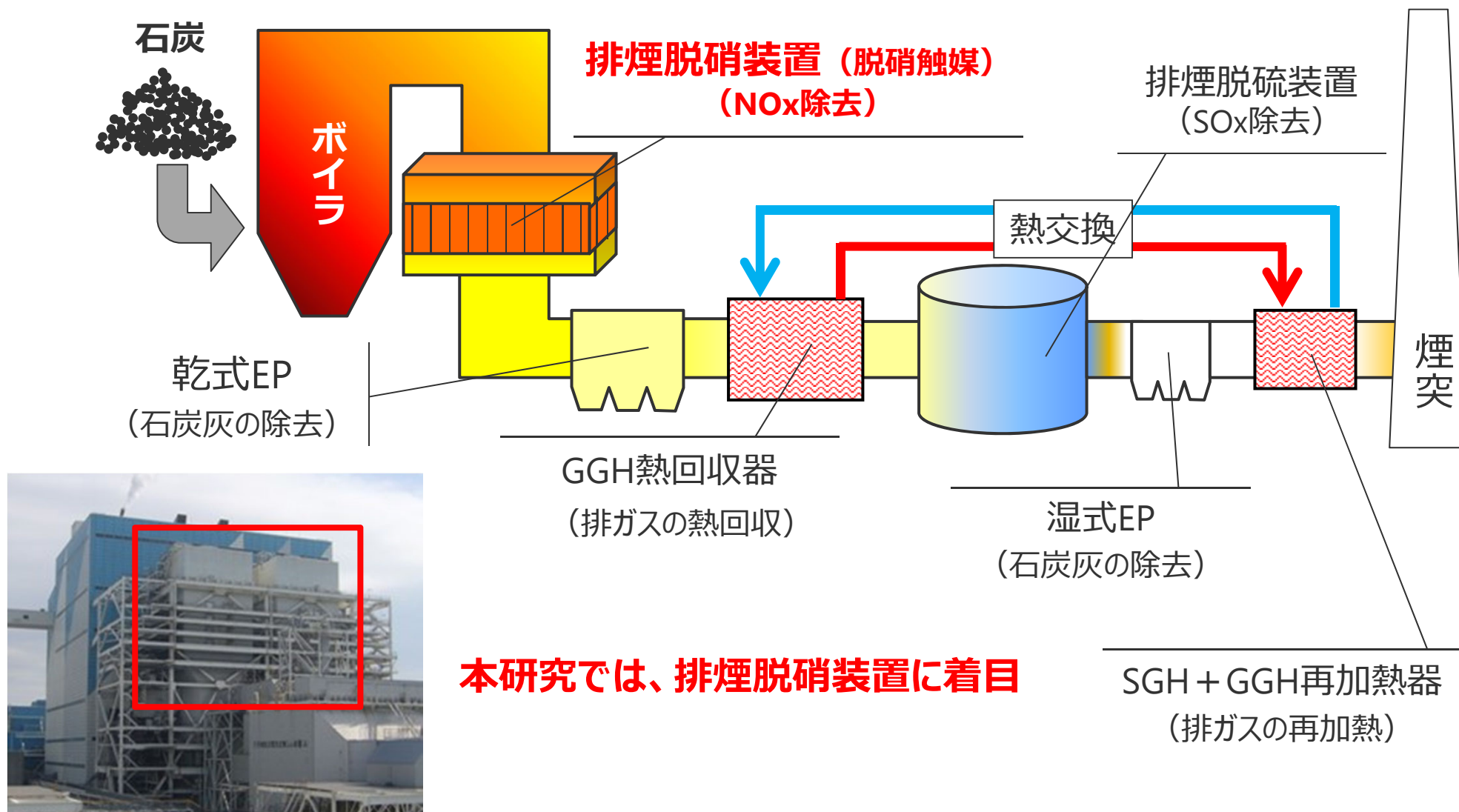
03 | 脱硝触媒の劣化メカニズムの解明

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

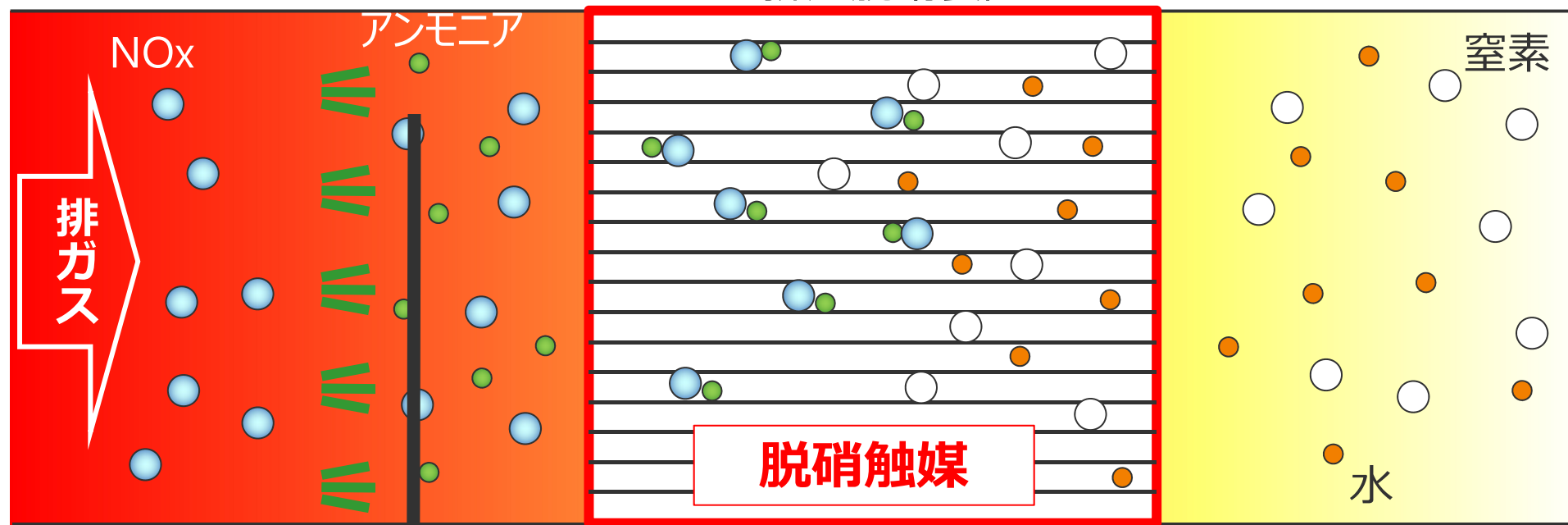
06 | まとめ

## 石炭火力発電所での環境対策



## 排煙脱硝装置について

排煙脱硝装置

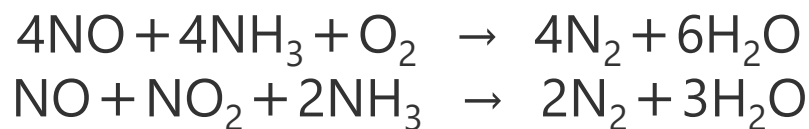


①アンモニア (●) を注入

②脱硝触媒内でNOx (●) とアンモニア (●) が反応

③窒素 (○) と水 (●) に分解

<脱硝反応>



## 開発目標

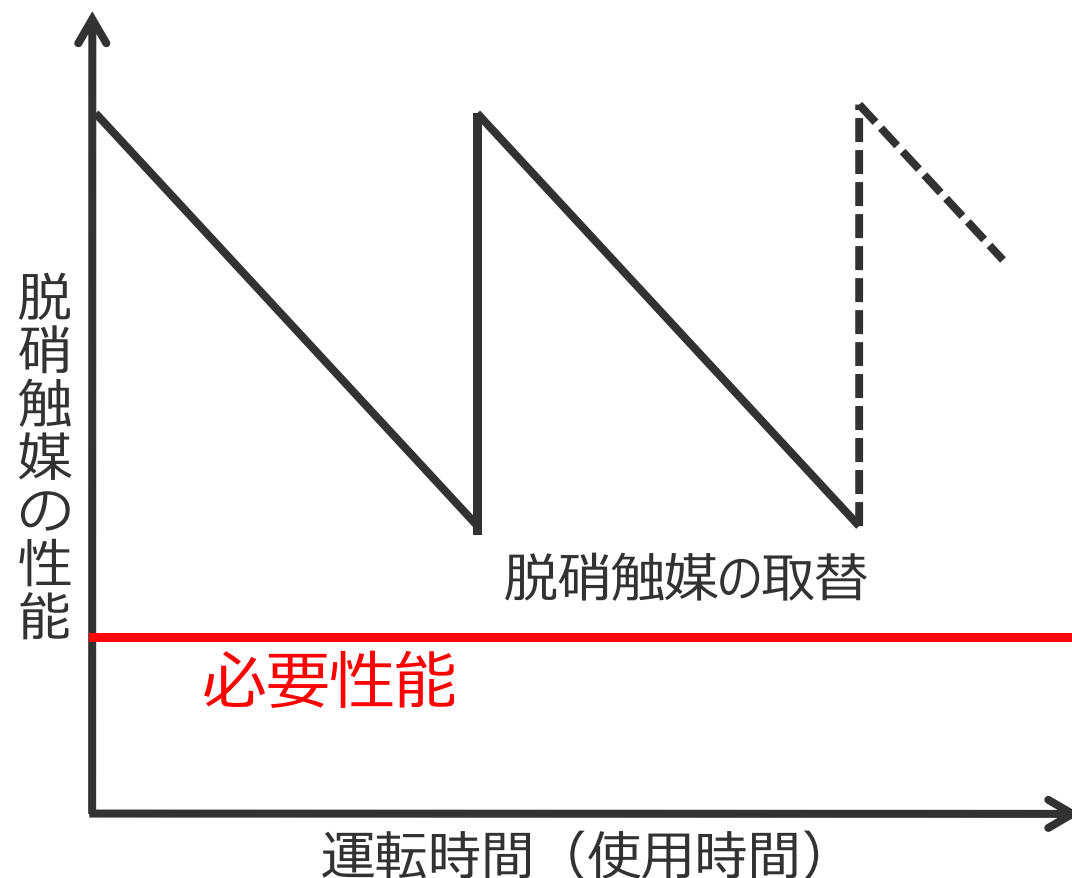
### 脱硝触媒の取替についての課題

- 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



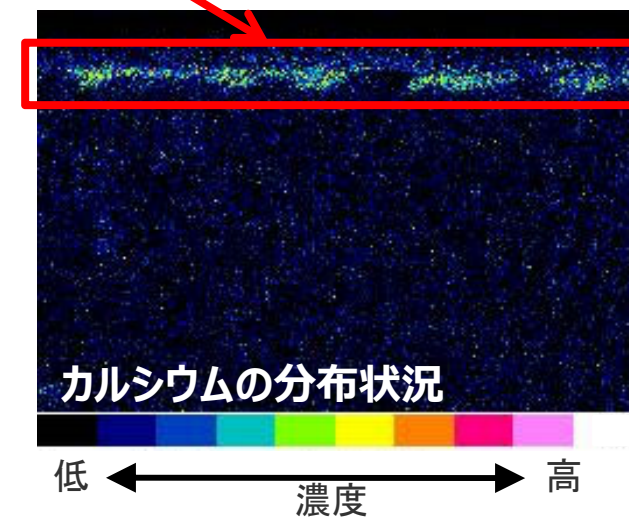
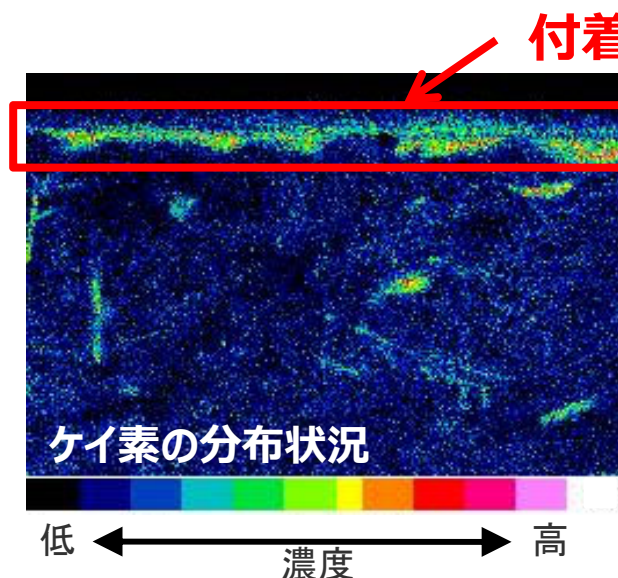
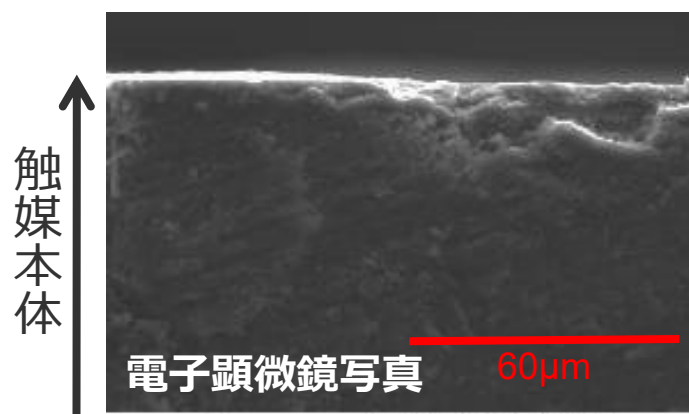
### 目標

- 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

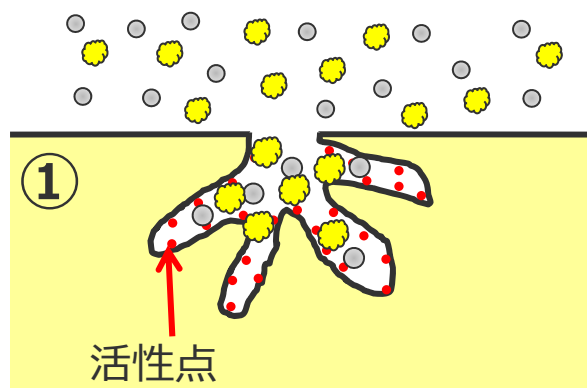


## サンプリング～分析～原因解明

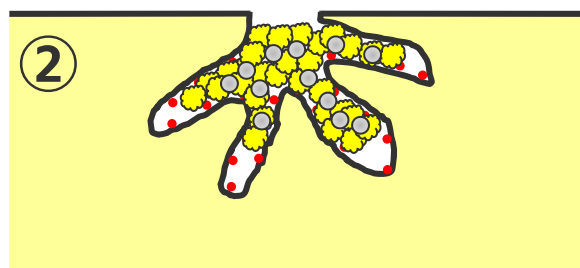
原因	評価方法	結果
触媒粒子が粗大化（シンタリング）	細孔容積や比表面積の減少	非該当
触媒の摩耗	割れ等の損傷	非該当
触媒表面への被毒物質の付着	元素の偏在	該当



## 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

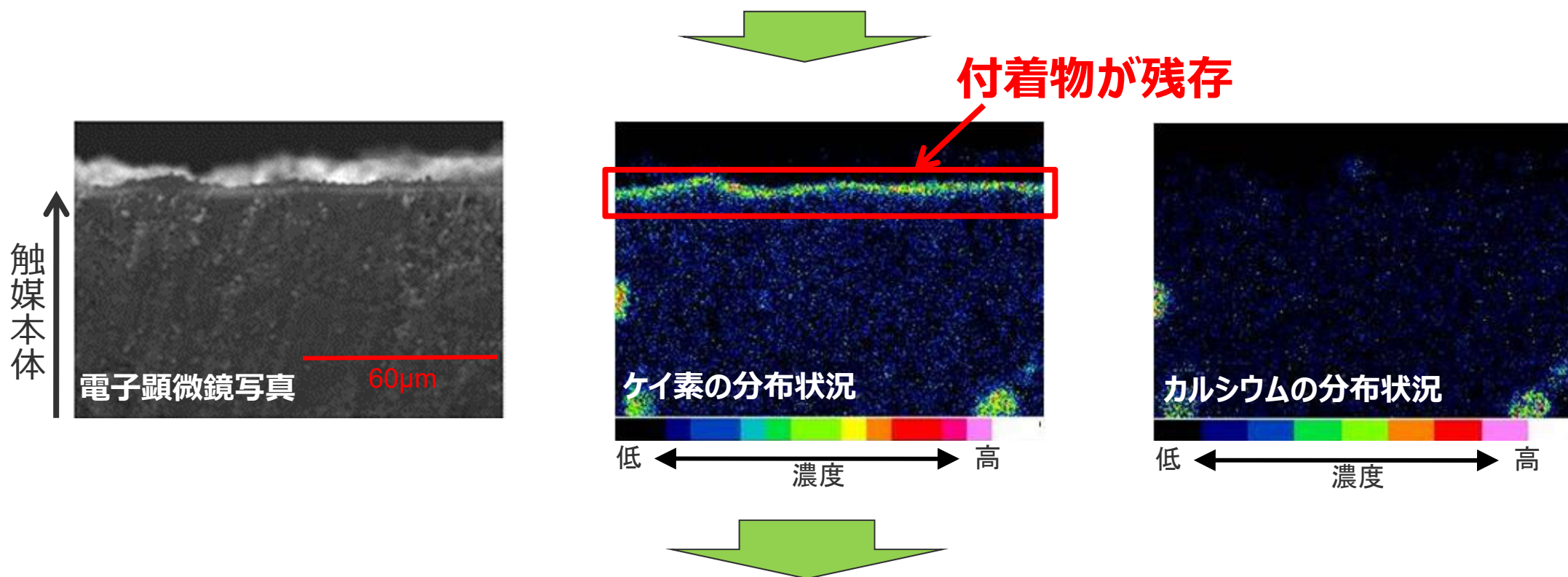
体積が約14%増加し、強固に付着

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

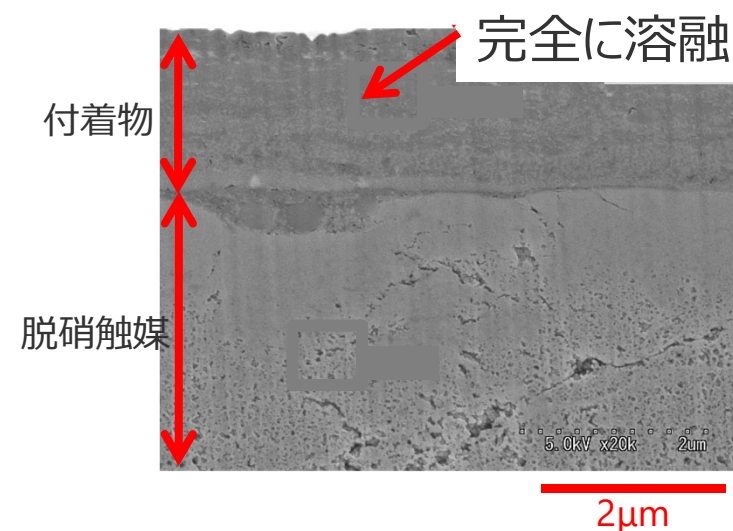
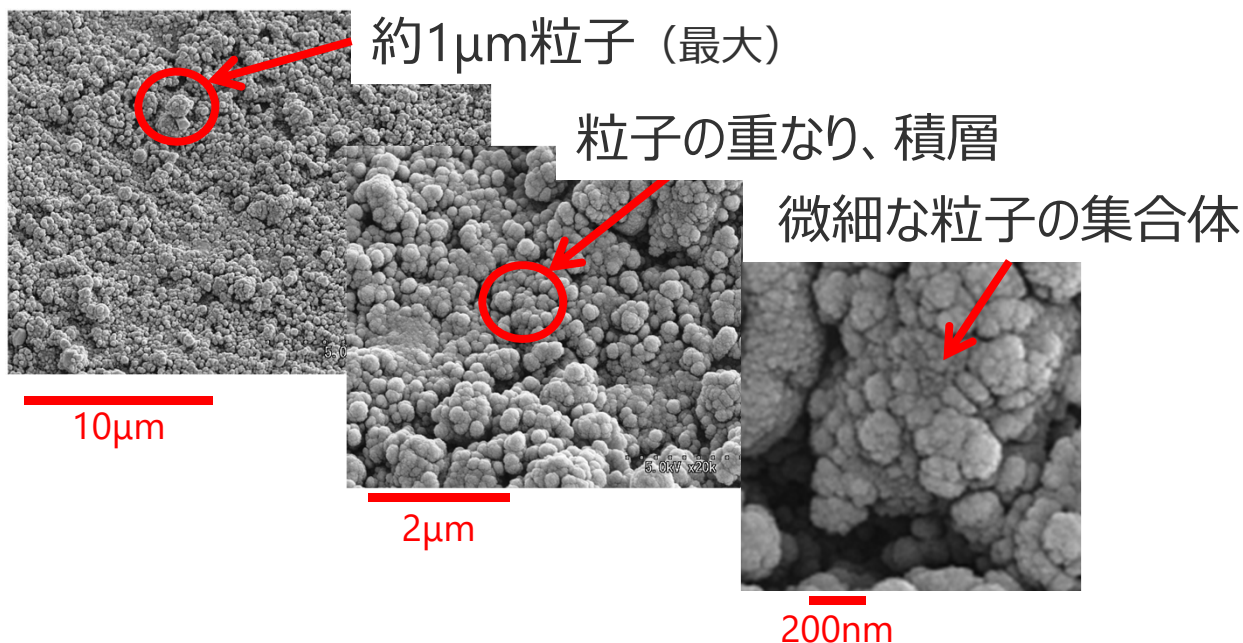


## 被毒物質の再調査

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

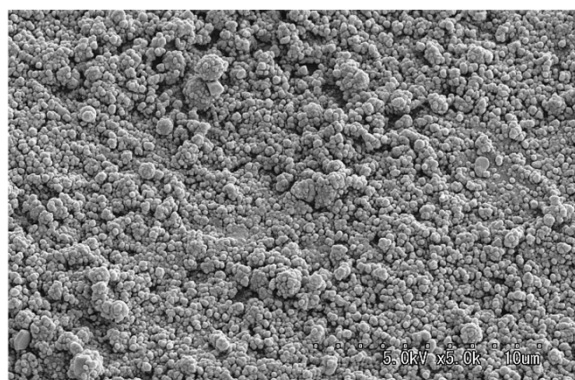


### <附着物の特徴>

- 一般的な石炭灰 (粒径: 10 $\mu$ m~数十 $\mu$ m) 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。
- 附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

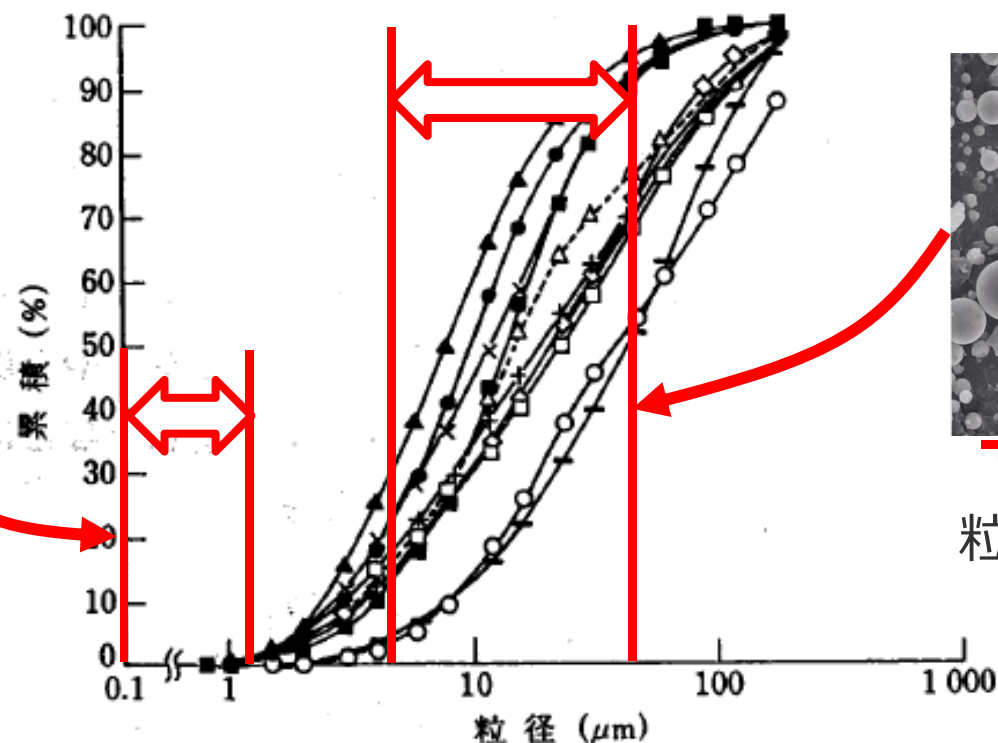


10μm

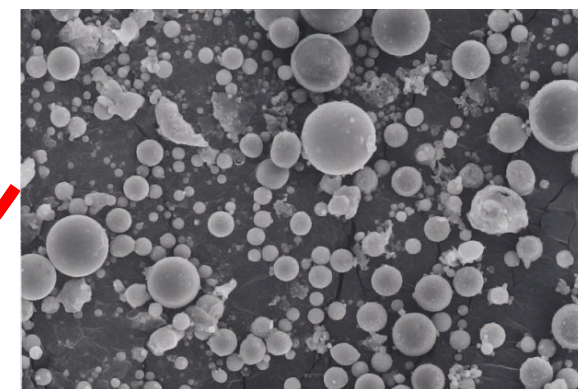
粒径：約1μm最大  
(数十nm程度が中心)

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



40μm

粒径：数μm～数十μm

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 <sub>2</sub>	Ca	CaO	CaSO <sub>4</sub>
融点	1,687°C	約1,650°C	842°C	2,613°C	1,460°C

排煙脱硝装置 運転温度 = 350~370°C  
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。



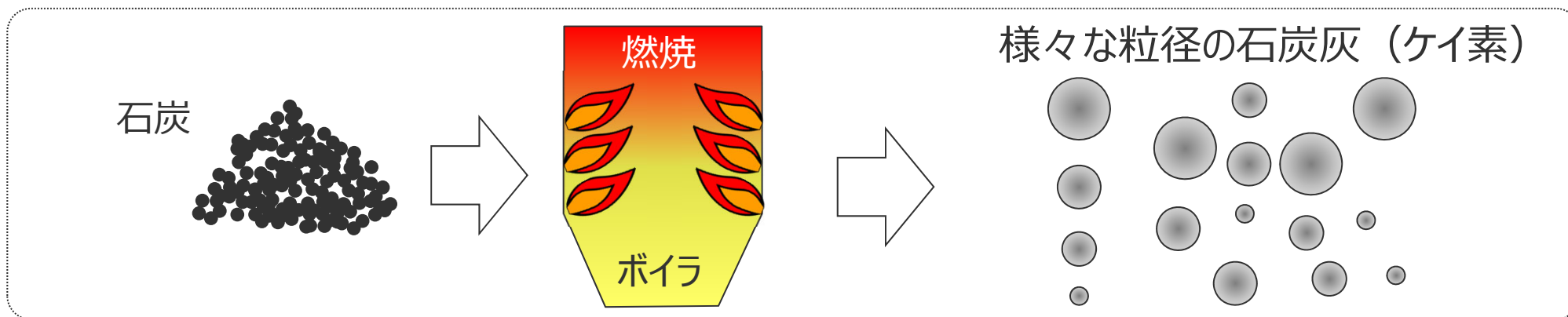
付着に関与しているのは、微細なケイ素（ナノオーダ）のみであることがポイント



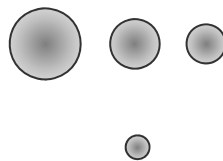
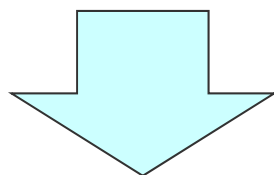
### 「サイズ効果」

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°C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)



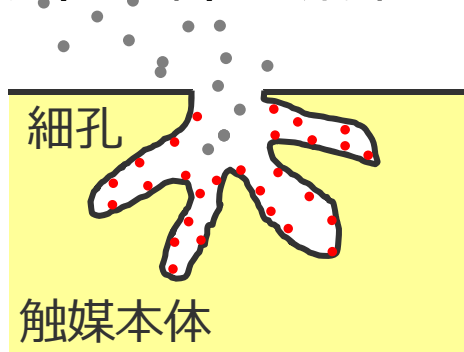
脱硝触媒まで飛来



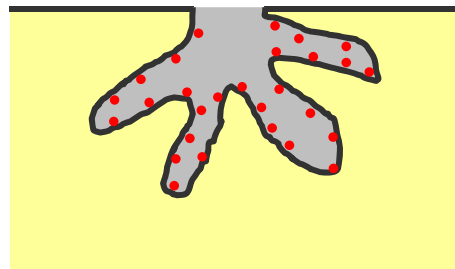
大きな石炭灰 (ケイ素) ⇒ 冷えて固まる。

微細な石炭灰 (ケイ素) ⇒ 溶けたままの状態

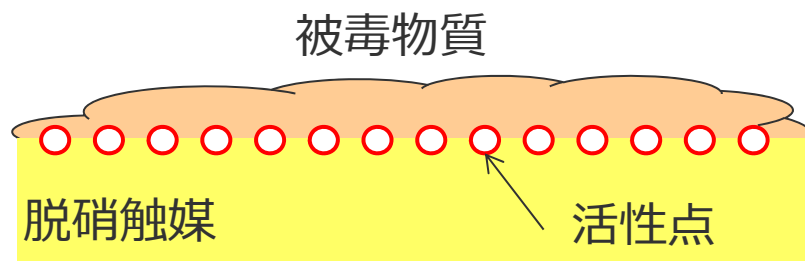
微細な石炭灰 (ケイ素) の飛来



溶けた石炭灰 (ケイ素) が  
触媒表面に付着・積層



## 化学洗浄方法の検証結果



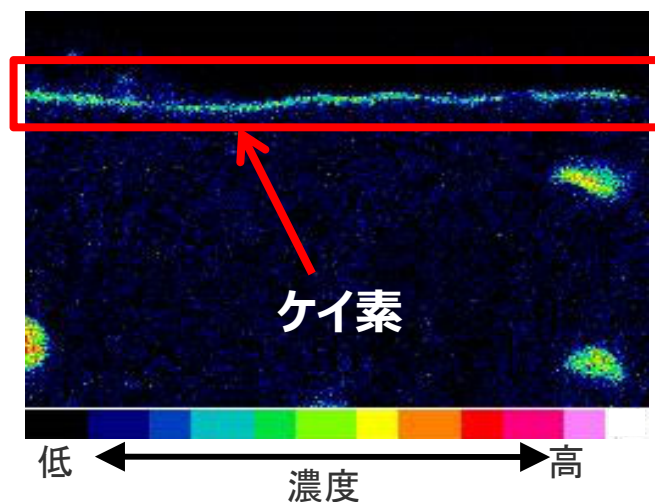
脱硝触媒の劣化原因 = 触媒表面の被毒物質

付着物の除去が必要

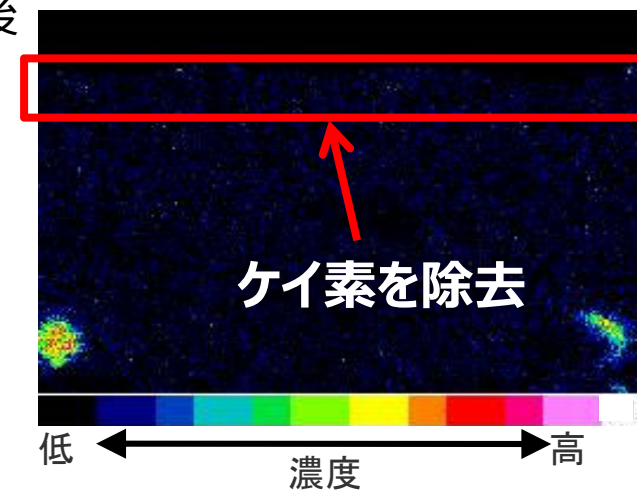
ケイ素が溶解できる洗浄剤（フッ化物塩水溶液）による化学洗浄を実施

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

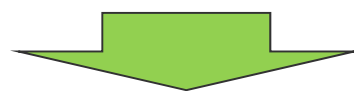


## 化学洗浄による回復効果の確認（ラボ試験）

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。