

重質燃料焚プラントにおける 排ガス中の高濃度 SO₃ 除去システム

SO₃ Removal System of Exhaust Gas from High Sulfur Content Heavy Fuel-Fired Plant



上田 泰稔*¹
Yasutoshi Ueda

長安 弘貢*²
Hiromitsu Nagayasu

濱口 涼吉*³
Ryokichi Hamaguchi

三宅 一明*⁴
Kazuaki Miyake

松浦 賢次*⁵
Kenji Matsuura

永田 真之*⁶
Chikayuki Nagata

石油精製製品の最近の品質要求の高度化に伴い、残渣物中の硫黄含有量は増加する傾向にある。これら残渣物は重質燃料と呼ばれボイラ燃料として用いられったりするものの、燃焼排ガス中の SO₃ 濃度が非常に高く、機器の腐食や紫煙の原因となり除去装置の設置が不可欠である。SO₃ の除去法は、これまでアンモニア注入法や湿式電気集じん装置(EP)を設置する方法が主流であったが、60～100ppm を越えるような高濃度 SO₃ への対応は困難であることから、新たな技術として溶解塩噴霧システムを開発した。ここでは各 SO₃ 除去技術の比較を行うとともに、溶解塩噴霧システムの実機での長期安定運転の実績及び高い SO₃ 除去性能について紹介する。

1. はじめに

石油精製残渣物(減圧残油(VR)、石油コークス(PC)、溶剤脱れき(SDA ピッチ)など)は、従来は廃棄物として処理されることも多かったが、未利用エネルギーの回収や廃棄物処理コストの低減などの観点から火力発電燃料としても用いられるようになってきている。残渣物は硫黄の含有量が多いため、その燃焼排ガス中には高濃度の SO₂ とともに、その一部が酸化した SO₃ が高濃度に存在する。SO₃ ガスは脱硫装置で冷却される過程で微細な硫酸ミストとして析出し腐食の原因になるとともに、煙突から排出されると紫煙としてたなびくことから、放置すると大きな問題になるケースもある。このため、残渣物を燃料として用いるプラントでは SO₃ 対策が不可欠な状況になっている。

SO₃ 対策として最も一般的なものはアンモニア注入法である。ガス状のアンモニアと SO₃ ガスを反応させて硫酸(硫酸アンモニウム)を生成させ乾式 EP(電気集じん装置)で捕集するシステムで、1970 年代から実機に採用されている。しかし、燃料中の硫黄含有量が増えて排ガス中の SO₃ 濃度が高くなると生成される硫酸の量が多くなり、また、酸性硫酸のような中間生成物も介在するなどして、乾式 EP 内で電極への灰の固着による荷電不良やホップの灰詰まりなどが発生し、長期の連続運転が困難な状況が生じている。

もう一つの実績のある技術としては、硫酸ミストになった SO₃ を湿式 EP で捕集する方法がある。硫酸ミストは湿式 EP で高効率に除去することができるものの、安定運転のためには EP 入口の SO₃ 濃度を 60ppm 以下に抑えることが望ましい。生成される硫酸ミストは非常に微細であるため、SO₃ 濃度が高くなると空間電荷効果によって EP の放電電流が抑制され捕集性能が大きく低下する。このため、所定の捕集性能を確保するには非常に大きな容積が必要となり、湿式 EP の適用

*1 技術統括本部高砂研究所 主席研究員

*2 技術統括本部広島研究所 主席研究員

*3 技術統括本部高砂研究所

*4 三菱重工メカトロシステムズ(株) 集じんプラント部 主事 技術士(建設部門)

*5 三菱重工メカトロシステムズ(株) 集じんプラント部 グループ長

*6 三菱重工メカトロシステムズ(株) 集じんプラント部 主査

は難しい状況になっている。

そこで入口 SO_3 濃度が 60ppm 以上の条件にも適用可能な技術として、脱硫装置の上流で脱硫循環液を噴霧する溶解塩噴霧システムを開発した。以下では、上記各 SO_3 除去技術ならびにその実機における運転実績について紹介する。

2. アンモニア注入法⁽¹⁾

2.1 システム構成

アンモニア注入システムのフローを図1に示す。このシステムでは乾式 EP の上流でガス状のアンモニアを噴霧し、 SO_3 ガスと反応させることで硫酸の固体粒子を生成する。この反応を完全に行うにはアンモニアを噴霧した後1秒以上の反応時間をとる必要があるため、煙道のガス流速が 10～15m/sec であることを考慮すると、アンモニア注入ノズルから EP 入口までは 10～15m 程度の水平ダクトでつなぐ必要がある。

アンモニアと SO_3 の反応式は以下の通りで、1モルの SO_3 と2モルのアンモニアが反応することになるが、十分に反応が進むよう、さらに数十 ppm のアンモニアを余剰に供給している。

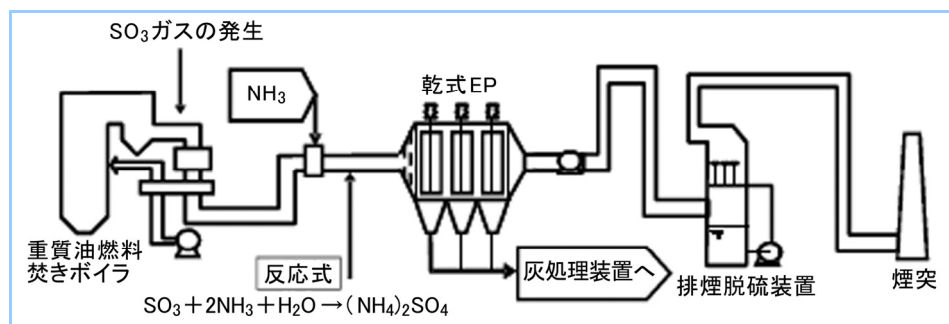


図1 アンモニア注入システムのフロー
実機における装置フローを示す。

2.2 硫酸を主体としたダストの挙動

硫酸を主体とした反応生成物を含むダストの EP での捕集性は非常によく、このシステムによる SO_3 の除去効率率はほぼ 100%である。しかし、これらの反応生成物は非常に付着・固着性が高いため、 SO_3 の濃度が高い場合、数か月の連続運転でも図2に示すように EP 内部の電極にはダストが固着し放電電流が低下する現象が発生する。放電電流が低下すると EP の捕集性能も低下することから、ダストの固着による電流低下を見込んだ EP のサイジングも必要になる。最近の研究の結果、反応生成物である硫酸ダストの固着メカニズムには排ガス中の SO_2 が影響することが明らかになっており、 SO_2 濃度が高い場合には硫酸ダストが固着しやすい状況になる。

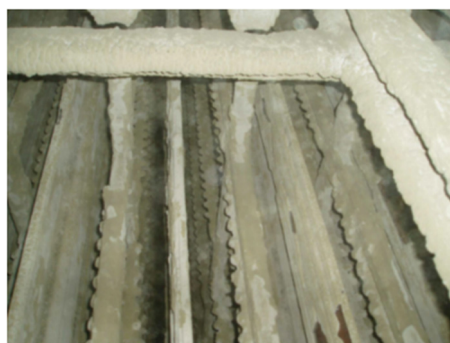


図2 乾式 EP 内におけるダスト付着状況
アンモニア注入システムにおける酸性硫酸、硫酸を主体としたダストが、EP 内の電極に固着している様子を示す。

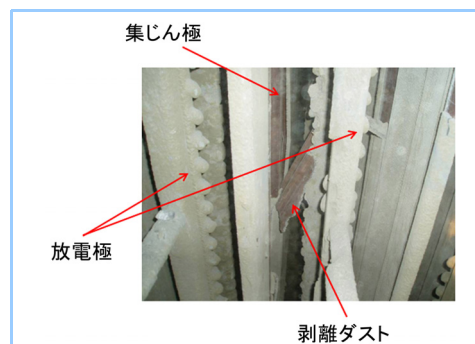


図3 乾式 EP 内でのダストによる短絡
乾式 EP の集じん極に付着・堆積したダストが剥離し、放電極側に倒れ込んで短絡が発生している状態を示す。

電極などに固着したダストは徐々に成長していくが、ある程度成長すると塊状になって剥離するようになり、図3に示すように集じん極側から放電極側に倒れかかって電極間を短絡させることも

ある。硫酸を主体としたダストは導電率が比較的高いため、このような状態になるとEPに高電圧をかけることができなくなり、最悪の場合、プラントを止めてEP内部を洗浄することが必要になる。ダストの捕集性能に余裕がある場合には、あらかじめ荷電エリアを複数に区切っておくことにより、荷電できなくなったエリアのみ電源を落とすことでプラントの運転を継続する場合もあるが、アンモニア注入法におけるダストの固着現象は、 SO_3 濃度が高いプラントを長期に亘って安定に運転する上での大きな障害になっている。

2.3 実機運転実績

重質燃料焚プラントへのアンモニア注入システムの納入実績を表1に示す。プラントによっては100ppmを越える SO_3 を処理しているものもあるが、 SO_3 濃度が高いプラントでは毎年実施される定期点検までの1年間の連続運転は厳しい状況で、途中で1～2回、EP内部の洗浄を実施しているものもある。最近では対策として、上記のように荷電エリアを複数に区切ったり、ダンパを設けての無荷電槌打の実施、ホッパへのパルス・エア・アジテータの設置などを行うことで状況はかなり改善してきている。

表1 アンモニア注入法の実機運転実績

アンモニア注入法で稼働している実機重質燃料焚プラントの概略仕様

プラント	排ガス処理装置	運転開始	燃料	ボイラ負荷 (t/h)	SO_3 濃度 (ppm)
P1	$\text{NH}_3 + \text{DEP} + \text{FGD} + \text{WEP}$	1998	VR	475	32
P2	$\text{NH}_3 + \text{DEP} + \text{FGD} + \text{WEP}$	2003	VR	750	28
P3	$\text{MC} + \text{NH}_3 + \text{DEP} + \text{FGD}$	2004	PC	500	117
P4	$\text{NH}_3 + \text{DEP} + \text{FGD}$	2004	VR	485	47
P5	$\text{NH}_3 + \text{DEP} + \text{FGD}$	2005	PC	430	79
P6	$\text{NH}_3 + \text{DEP} + \text{FGD}$	2008	PC	500	—
P7	$\text{NH}_3 + \text{DEP} + \text{FGD}$	2009	PC	520	69
P8	$\text{NH}_3 + \text{DEP} + \text{FGD}$	2009	SDA + VR	400	29
P9	$\text{NH}_3 + \text{DEP} + \text{FGD}$	2009	SDA + VR	450	47

NH_3 : アンモニア注入, DEP:乾式EP, FGD:脱硫装置

WEP:湿式EP, MC:マルチサイクロン

VR: 減圧蒸留残渣 (Vacuum Residual Oil)

PC: 石油コークス (Petro Coke)

SDA: 重質残渣 (Solvent De-Asphalting Process Pitch)

3. 湿式 EP

3.1 システム構成

湿式EPによる SO_3 除去システムのフローを図4に示す。このシステムでは、燃焼排ガスは湿式脱硫装置の冷却塔で60℃前後の水分飽和ガスにまで冷却されるため、この過程で SO_3 ガスは40%前後の微細な濃硫酸ミストとして析出する。析出するミストは硫酸ミストであるが、一般に SO_3 ミストと呼ばれていることから、ここでも SO_3 ミストと記載することにする。

このときのミスト粒径は、 SO_3 の濃度や脱硫装置入口のガス温度によって変化するが、平均径で0.1～0.3 μm と非常に細かい。このため、脱硫装置での SO_3 ミストの捕集効率は20%前後と低く、大半は後流の湿式EPで処理することになる。

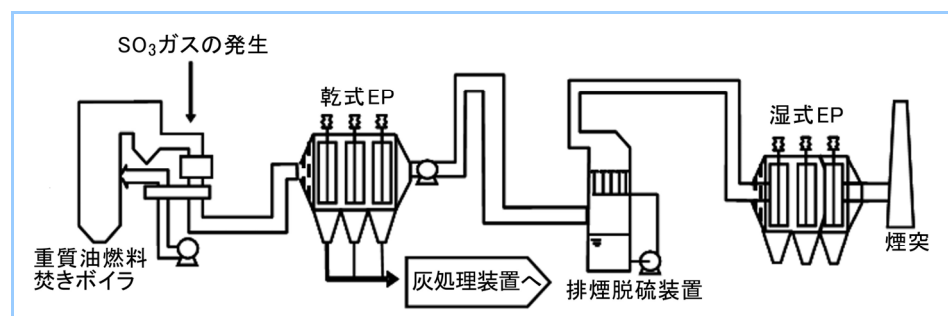


図4 湿式EPによる SO_3 除去システムのフロー
実機装置フローを示す。

3.2 湿式 EP における SO_3 ミストの捕集性

湿式脱硫装置で析出する SO_3 ミストは上記のとおり非常に微細であるため、EP 内での放電で電荷を持つと、数十 ppm 程度の濃度でも単位ガス量あたりの電荷量が数十 $\mu\text{C}/\text{m}^3\text{N}$ にもなり放電電流が大幅に低下する。この現象は空間電荷効果と呼ばれ、放電空間に存在する電荷が電流の流れを阻害することによって起こる現象である。

また、EP での捕集効率はミストの粒径によって大きく変わり、図5に示すとおり、 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 付近の粒径が最も捕集しにくい条件にある。このように、 SO_3 ミストは元々 EP では捕集しにくい領域の粒径である上に空間電荷効果による電流の低下が著しく、 SO_3 濃度が高い条件では装置が非常に大型化することになる。このため、これまでの経験から60ppm 以上の高濃度 SO_3 への湿式 EP の適用は装置の大型化が許容されない限り困難であると判断している。

以上のように、アンモニア注入法も湿式 EP も低濃度の SO_3 に対しては有効な除去手段として実機適用されてきたものの、特に60ppmを越えるような高濃度 SO_3 に対しては安定なシステムとしての適用が難しく、高濃度 SO_3 にも対応可能な新たな SO_3 除去システムの開発が必要になっている。

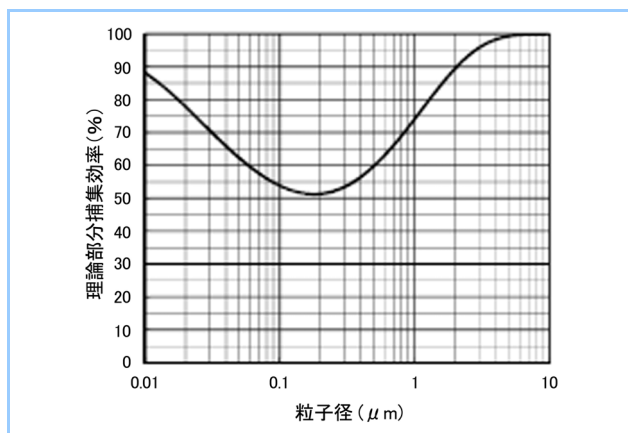


図5 EP 捕集効率の粒子径依存性

粒子径による EP での捕集効率の違いを示す。

4. 溶解塩噴霧システム

4.1 システム構成

溶解塩噴霧システムのフローは図4と同じであるが、脱硫装置上流のダクト内で図6に示すようにノズルを設置して下降流で脱硫循環液を噴霧する構成である。上昇流や水平流での噴霧も可能であるが、噴霧液のダクト内壁への付着・固着や噴霧ノズルの閉塞などの問題がより顕著になるため、現状、下降流での適用を基本としている。

噴霧液の蒸発速度や SO_3 ガスとの反応・吸着特性を考慮して、噴霧ノズルには二流体ノズルを用い、ザウター平均径で $20\sim 50\mu\text{m}$ の粒径で噴霧する。

反応メカニズムの概略を図7に示す。噴霧された脱硫循環液は粒径が細かいため短時間で蒸発乾燥して溶解塩ダストとなり、その過程で SO_3 ガスが乾燥溶解塩ダストの表面に吸着し除去される。反応生成物である溶解塩ダストは水溶性であるため、大半は下流の脱硫装置の循環液中に溶解し、最終的には脱硫排水とともに処理される。このため、アンモニア注入法に比べて産業廃棄物を大幅に削減することができ、ランニングコストの低減が可能である。

利用できる溶解塩は、Na 系塩、Mg 系塩、K系塩などいずれでもよく、脱硫装置がソーダ法や水マグ法である場合は、脱硫循環液中の Na_2SO_4 や MgSO_4 を 5wt% 前後の濃度で運用することが可能であることから、溶解塩噴霧用の新たな薬剤の投入なしに、脱硫循環液をそのまま噴霧することで SO_3 を除去することが可能である。脱硫装置が石灰石膏法の場合は、脱硫循環液中の塩濃度が低いため追加の薬剤の投入が必要になること、石膏の固着対策が必要になること、などからソーダ法や水マグ法の脱硫装置との組み合わせに比べるとコストメリットは低下する。

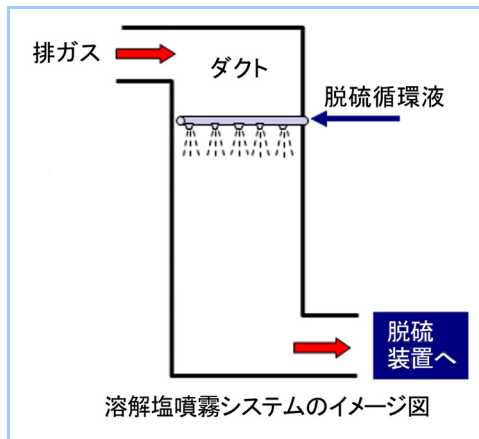


図6 溶解塩噴霧用ノズル設置イメージ図
垂直煙道内で下降流で溶解塩を噴霧する場合の二流体ノズルの設置イメージを示す。

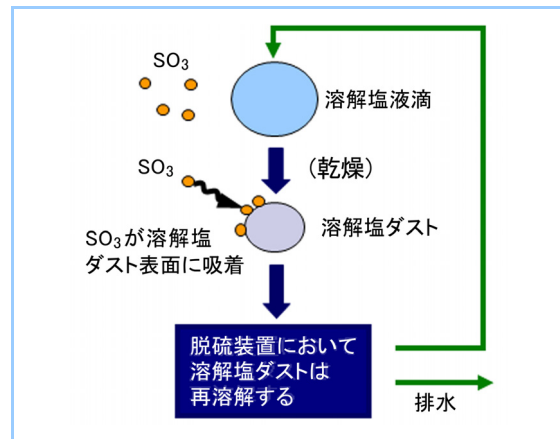


図7 溶解塩噴霧におけるSO₃の除去メカニズム
溶解塩噴霧によってSO₃が溶解塩ダストに取り込まれる様子を示す。

4.2 溶解塩噴霧システムにおけるSO₃除去性能

溶解塩噴霧システムには種々の溶解塩を利用可能であると述べたが、図8に示すとおり、塩の種類によるSO₃除去性能の差は小さい。これは、この反応が化学反応よりも蒸発過程におけるSO₃の粒子表面への物理吸着が主体であるためと考えられる。

また、SO₃除去性能にはガス温度が大きく影響し、図9に示すとおり、噴霧液が蒸発した後のガス温度が145℃前後のときに最も高い除去性能を示し、温度がこれよりも低くなると急激に除去性能が低下する。これは、この反応が気固(または気液)反応であって、SO₃がミスト化してしまうと溶解塩ダスト表面への吸着が抑制されるためと考えられる。

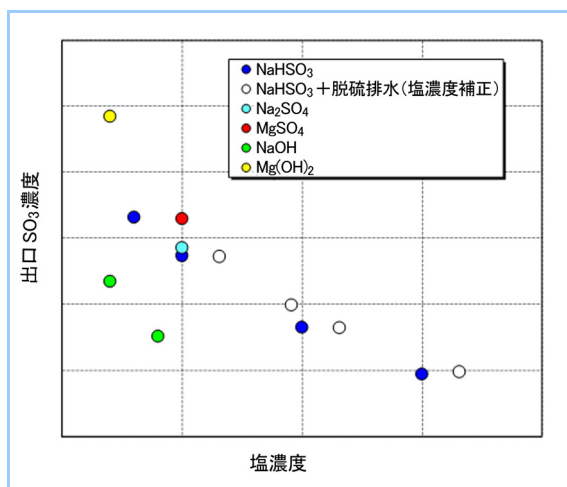


図8 溶解塩の種類によるSO₃除去性能への影響
溶解塩の種類及び濃度を変えたときの出口SO₃濃度の変化を示す。

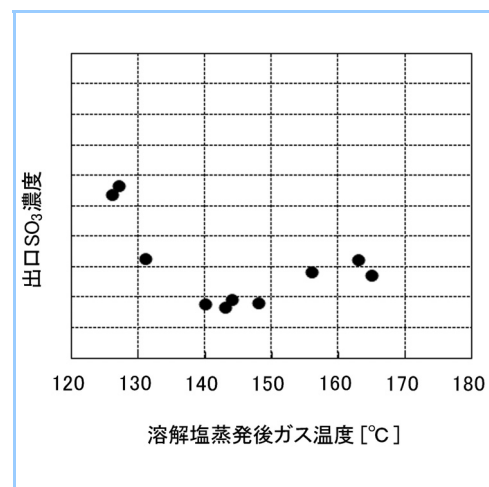


図9 溶解塩蒸発後のガス温度によるSO₃除去性能の違い
噴霧した溶解塩が蒸発した後のガス温度によってSO₃の除去性能が異なることを示す。

4.3 実機運転実績

ソーダ法脱硫装置の重質燃料焚実機プラントに溶解塩噴霧を適用し、2007年から運転を開始しており、毎年実施される定期点検までの1年間の連続運転を現在も継続している。図10に示すとおり入り口のSO₃濃度は60～130ppmであるが、湿式EP出口を概ね1ppm以下に維持できている。100ppm以上の高濃度SO₃を除去するシステムにおいて、1年間の連続運転を安定に継続できている実機は本システム以外になく、重質燃料焚プラントにおける最も有効なSO₃除去システムであることが実証されたといえる。

なお、本システムは、溶解塩噴霧だけでも 90～95%の SO_3 を除去可能で、後流の湿式 EP が不要なシステムも考えられるが、反応生成物である溶解塩ダストの一部が脱硫装置を通過するため、出口ダスト濃度低減の観点からも湿式 EP との組み合わせシステムとすることが推奨される。

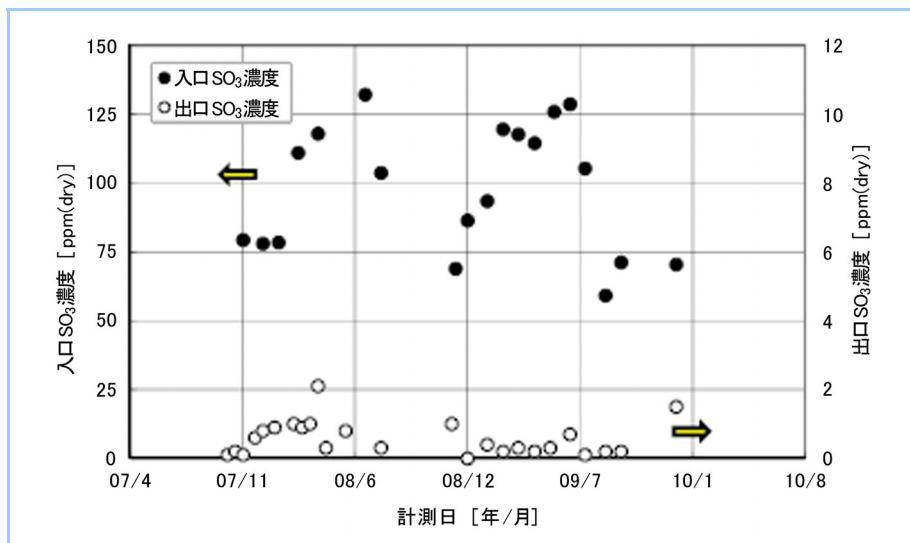


図 10 溶解塩噴霧と湿式 EP を組み合わせたシステムでの SO_3 除去実績

ボイラ負荷 300t/h の実機重質燃料焚プラントにおける、溶解塩噴霧と湿式 EP を組み合わせたシステムでの SO_3 除去性能の実績を示す。

5. まとめ

- (1) 当社では、実機で実証された複数の SO_3 除去技術を有しており、ガス条件や設置場所の制約などに応じて最適な SO_3 除去システムを提案することが可能である。
- (2) 高濃度 SO_3 条件での安定運転を可能とするシステムとして、新しく溶解塩噴霧システムを開発した。
- (3) 溶解塩噴霧システムは、2007 年の運転開始以来 100ppm 前後の SO_3 濃度条件であるにもかかわらず、定期点検までの 1 年間の連続運転を高い SO_3 除去性能を維持しつつ継続できおり、高濃度 SO_3 に対して信頼性の高い技術として実証された。

参考文献

- (1) Nagata, C. et al., Experiences of Systems to Reduce SO_3 from Flue Gas of Combusting High Sulfur Content Residual Materials in Oil Refinery, International Journal of Plasma Environmental Science and Technology, vol.5, no.2, pp. 135-140, 2011