

3. 業種別 NO_x 排出対策技術・運転管理技術¹

3.1 電力業における NO_x 排出対策技術・運転管理技術

3.1.1 火力発電所における大気汚染防止技術

(1) 窒素酸化物(NO_x)対策の概要

日本の電力業における窒素酸化物対策は、燃料対策、燃焼改善、排煙脱硝技術の開発・導入という3つの側面から実施されてきた。以下にその概要を示す。

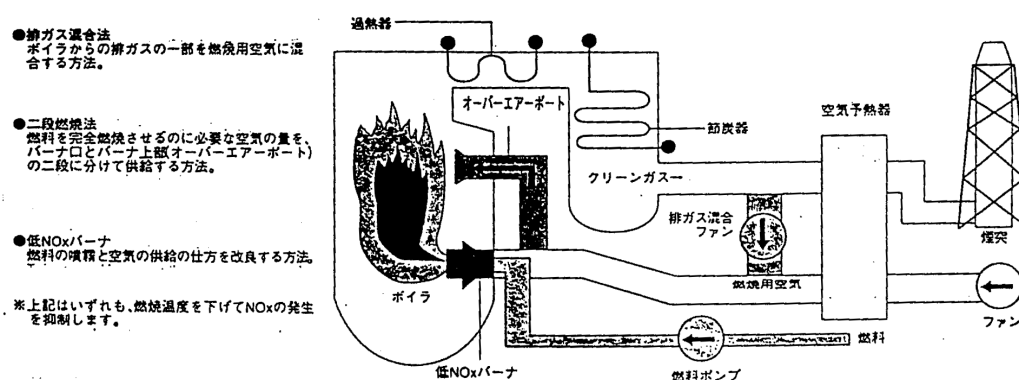
1) 燃料対策

燃料対策では、低窒素燃料である軽質油（ナフサ、NGL）の使用を進めるためのボイラの改良等を進め、良質油の使用により窒素酸化物排出の抑制が図られた。

2) 燃焼改善

燃焼改善による NO_x 排出抑制対策については、1968 年頃より調査・研究が開始され、1970～71 年にかけて、実際のボイラによる試験が行われた。

その結果、1972 年より「二段燃焼法」と「排ガス混合（再循環）法」の二通りの燃焼方式の改善が開始され、翌 1973 年からは「低 NO_x バーナ」の設置が開始された。それぞれの燃焼改善の方法は、以下の図 3.1-1 に示す通りである。



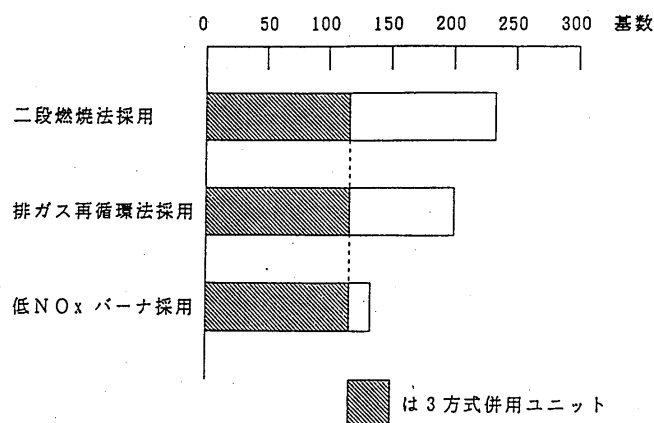
出典：環境とエネルギー（1995 年）電気事業連合会

図 3.1-1 燃焼改善による NO_x 低減対策

1987 年までで総火力発電所ユニット基数 258 基中、233 基が二段燃焼法を採用しているほか、排ガス混合法を採用しているものが 202 基、低 NO_x バーナを採用しているものが 140 基ある。ま

¹ 環境庁監修「開発途上国の大気汚染問題に係る固定発生源対策マニュアル」電力業編（H9）、鉄鋼業編（H9）、セメント製造業編（H11）、及び、環境省監修の同マニュアルのガラス製造業編（H13）の窒素酸化物（NO_x）削減対策に関する部分を抜粋した（ガラス製造業編の排ガス脱硝については一部加筆）。

たこのうち3つの方法を全て併用しているものは111基に上っている。



出典：電気事業連合会調べ

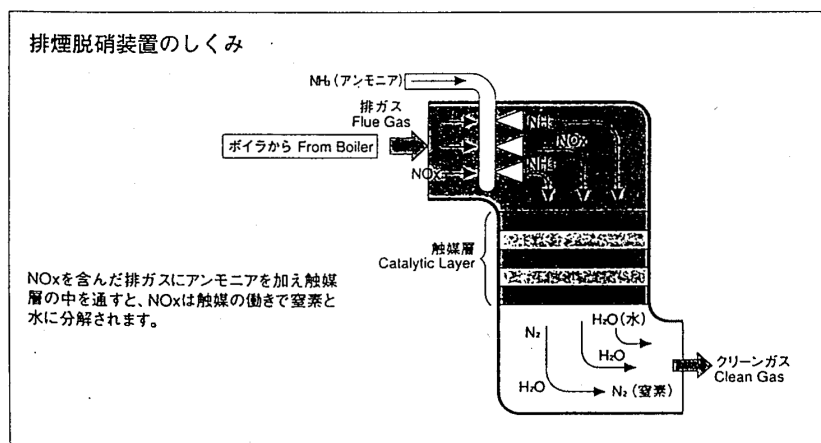
図 3.1-2 燃焼改善対策を採用しているユニット数

3) 排煙脱硝技術の研究開発及び導入

日本における排煙脱硝技術の研究開発は、1973年頃より各メーカーによる研究開発を中心として活発に進められてきた。

その結果、1970年代の半ばから後半にかけてLNGの燃焼排ガスなどいわゆるクリーンガス用の乾式アンモニア接触還元法による技術が確立された。

一方、重・原油・石炭の燃焼ガスに関する脱硝技術については、1977年よりその導入が推進されてきている。



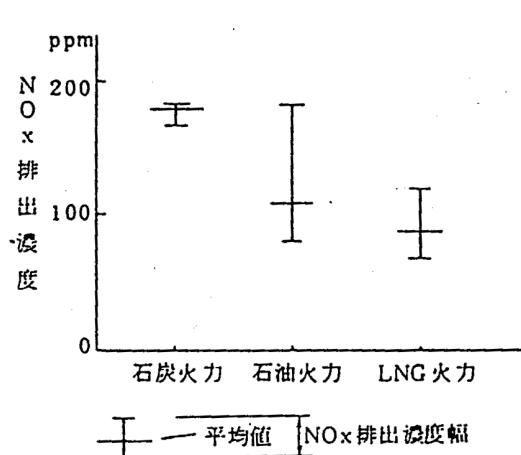
出典：環境とエネルギー（1995年）電気事業連合会

図 3.1-3 乾式アンモニア接触還元法による排煙脱硝装置の仕組み

1986年までで排煙脱硝装置を設置しているユニットは87基、建設中のものは16基あるほか、炉内脱硝方式（炉内で燃焼に伴う中間生成物の還元作用を活用する脱硝方式）を採用しているユ

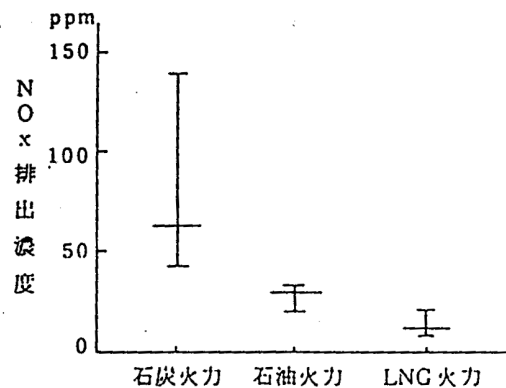
ニットが11基ある。

ここに示した3種類の対策（燃料対策、燃焼改善、排煙脱硝）を導入した場合の煙突出口におけるNO_x濃度の幅及び平均値を示したものが図3.1-4及び図3.1-5である。



出典：電気事業連合会調べ

図 3.1-4 対策別 NO_x 排出濃度
(燃料対策と燃焼改善を行った場合)

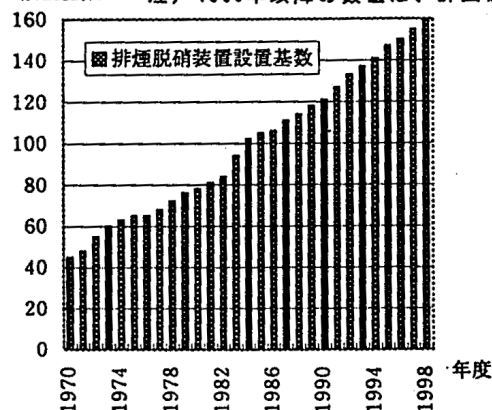


出典：電気事業連合会調べ

図 3.1-5 対策別 NO_x 排出濃度
(燃焼改善と排煙脱硝を行った場合)

火力発電所総合でみた発電電力量当たりの窒素酸化物排出量は、1974年の約1.1g/kwhから1994年には約0.4g/kwhまで低下している。

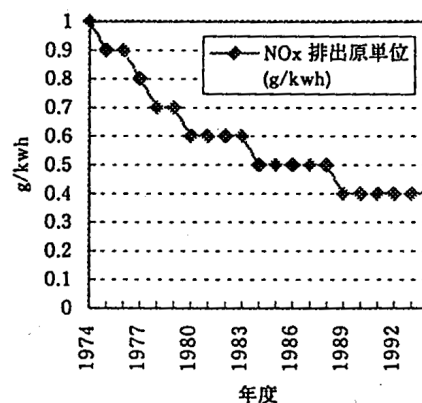
設置基数 注) 1996年以降の数値は、計画値である。



出典：電源開発の概要（1995年）

通産省資源エネルギー庁編

図 3.1-6 排煙脱硝装置の設置基数の推移



出典：電源開発の概要（1995年）

通産省資源エネルギー庁編

図 3.1-7 火力発電所でみた
NO_x 排出原単位の推移

(2) 低NO_x燃焼技術

1) 微粉炭焚ボイラにおける低NO_x燃焼法概要

ボイラにおける NO_x 抑制のための燃焼法としては、一般に次のような方法が採用されている。

(a) 過剰空気率の低下

ボイラの供給空気を減少させ、燃焼領域での過剰酸素を減少することにより、NO_x 発生を抑制する方法である。

(b) 燃焼用空気温度の低下

一般に、ボイラの燃焼用空気温度は 250℃～350℃程度で運用されているが、この温度を下げると燃焼温度が低下し、NO_x の生成量が低減する。

(c) 二段燃焼

二段燃焼法は、燃焼用空気を 2 段階に分けて供給し、1 段目（バーナ部）では空気比が 1 以下で燃焼を行わせ、その後流である 2 段目から不足分の空気を送って完全燃焼をさせる方法である。1 段目の空気量を少なくするほど NO_x の低減効果が大きいですが、燃焼不安定となったり、未燃分の発生が多くなる可能性もあり、十分な注意を払う必要がある。

(d) 排ガス再循環

この方法は、燃焼用空気に燃焼排ガスの一部を混入することで、燃焼空気中の O₂ 濃度の低減化をはかり、ゆるやかな燃焼により、燃焼温度を低下させ NO_x の低減をはかるものである。再循環ガス量が多くなるほど NO_x 抑制効果は大であるがあまり多くすると燃焼が不安定になるので、燃焼用空気量に対し 20～30%が限度とされている。

(e) 低 NO_x バーナ

バーナ構造改善による NO_x 抑制には、大別して次の三つの方法がある。

a) 燃料と空気の拡散混合を緩慢にする。

（火炎の熱発生率を下げることにより、火炎温度を低下させる温度抑制効果を狙うもの。）

b) 燃焼の不均一化を促進する。

（多数のバーナのうち、何本かを燃料過剰の状態で使用し、その周囲には空気過剰のバーナか、あるいは空気のみを送入口を配置したり、または 1 本のバーナから噴出する燃料の分布が粗密になるようにして燃焼させる方法である。）

c) 火炎の熱放射を促進する。

（燃料と空気の混合方法の調節等により、火炎形状を最も熱放射の大きい形状にし、高温領域での燃焼ガス滞留時間を短縮させることを狙うもの。）

(f) 炉内脱硝法

炉内脱硝法は、燃焼室内で生成した NO を燃焼室内にて炭化水素により還元するものである。炉内脱硝は二つの工程から構成されており、第 1 の工程は、炭化水素による NO の還元工程である。本工程を成立せしめるためには次に示す 3 条件が必要である。

- a) 雰囲気温度は炭化水素の分解温度（約 900℃）以上であること。
- b) 酸素が存在すること。
- c) 混入する還元用炭化水素（燃料）の量は存在する酸素の化学当量より過剰であること。

第 2 の工程は、第 1 工程で発生した未燃分を完全燃焼させる工程であり、次に示す 2 条件が必要である。

- d) 雰囲気温度は未燃分の反応温度以上であること。
- e) 未燃分を完全に燃焼するのに十分な酸素量を供給すること。ただし、酸素の供給は低酸素濃度で順次混入するのが望ましい。

以上、低 NO_x 燃焼法を大別して述べたが、NO_x 規制が厳しくなった最近では、低 NO_x バーナと炉内脱硝を組み合わせる適用するのが一般的となっている。

(3) 排煙脱硝技術

1) 排煙脱硝法の概要・特徴

ボイラなどの固定発生源から発生する窒素酸化物（NO_x）の低減対策としては、燃焼改善技術の開発や燃料転換策と並行して、排煙中の NO_x を分解する排煙脱硝技術、とりわけ触媒を用いアンモニアを還元剤とする、選択的接触還元法による排煙脱硝法が実用化されており、実績も多い。

排煙脱硝技術の研究は、1970 年頃から活発に進められてきた。原理的には種々の方法が考えられており、主な排煙脱硝法を表 3.1-1 に示す。ここでは、アンモニア触媒接触還元法による排煙脱硝技術を中心に、その概要を述べる。

表 3.1-1 排煙脱硝法の種類

乾 式	湿 式
・ 選択的接触還元法	・ 気相酸化吸収法
・ 非選択接触還元法	・ 液相酸化吸収法
・ 無接触還元法	・ 錯塩生成吸収法
・ 接触分解法	
・ 吸収法	
・ 吸着法	
・ 電子照射法	

出典：公害防止の技術と法規（通商産業省立地公害局監修）

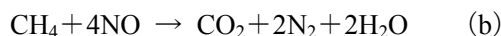
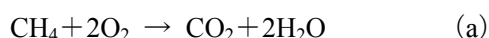
2) 各種排煙脱硝法の原理

①乾式脱硝法

乾式脱硝法は、プロセスが簡単で、早くから研究・開発が進められてきた。

i) 選択的接触還元法は、排出ガス中にアンモニア (NH₃) を添加し、触媒層を通すことにより、NO_x を無害な窒素 (N₂) と水 (H₂O) に分解するという簡単なプロセスで、大容量の排ガス処理に適しており、最も実用化が進んでいる。

ii) 非選択接触還元法は、メタン (CH₄) , CO, H₂などを還元剤とし、触媒として白金 (Pt) などの貴金属を用いて接触還元する方法で、CH₄を還元剤とした反応は次のとおりである。



反応速度は (a) が (b) より大きいので、O₂が消費された後 NO の還元が始まる。従って、ガス量が多く O₂濃度の低いボイラ排出ガスに適用することは難しい。

iii) 無接触還元法は、ガス温度が約 800～1,100℃の高温域でアンモニアを注入し、触媒を用いることなく脱硝する方法である。ただし、この方法はアンモニア注入量が多い割には脱硝率が低いこと、温度変化による脱硝性能への影響が大きいという問題がある。

iv) Pt などの貴金属や各種の非金属酸化物を用いた接触分解法、リチウム (Li) 、Na、K の炭酸塩共融物を用いて高温 (約 450℃) で NO_x を吸収させる吸収法、シリカゲル、モレキュラーシーブに NO_x を吸着させる吸着法などの脱硝法が研究された。しかし、いずれもボイラ排出ガス用の排煙脱硝法としては、実用化の域には達していない。

v) 電子照射法は、ガスに電子線を照射すると、OH, HO₂, O のラジカルや原子が生成し、これらが NO, SO₂ と反応して HNO₃ と H₂SO₄ を生成する。

この原理を応用して、ガス中の NO_x、SO₂ 濃度に対しほぼ当量の NH₃ を添加して、電子線を照射すると硝酸アンモニウム (NH₄NO₃) と硫酸アンモニウム [(NH₄)₂SO₄] の固体粒子を生成させることにより、NO_x と SO₂ を同時に除去する方法である。なお、固体粒子は集じん装置で捕集する。

②湿式脱硝法

湿式脱硝法は、脱硫脱硝同時処理が可能な方式として、乾式法の開発と並行して研究開発されてきた。しかし、いずれの方法もプロセスが複雑であり、排水処理が伴うなどの問題があるため、大量のガスを処理する必要がある火力発電所では実機としては採用されていない。ここでは、説明を省略する。

3) アンモニア触媒接触還元法の採用理由

ボイラ燃焼排ガス中の NOx を処理する場合、次の問題点がある。

- ① 処理すべきガス量が多い。
- ② NOx 濃度が ppm オーダーで、その大部分が反応性に乏しい NO である。
- ③ 排ガス中には酸素、水、二酸化炭素、硫黄酸化物、ダスト等の妨害成分が多量に含まれている。

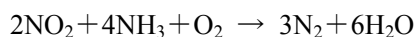
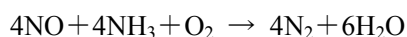
また、排煙脱硝装置として実用化するためには、次の様な条件を具備していることが必要である。

- ① 硝率が高く、長時間にわたり安定した性能を維持できること。
- ② 負荷変動に追従できること。
- ③ 二次公害を発生しないこと。
- ④ 装置がコンパクトでドラフトロスが少ないこと。
- ⑤ 設備費や運転費が安価であること。

アンモニアを還元剤とする触媒による脱硝法は、上記条件をいずれも満足することが実証され、現在では LNG、重・原油、石炭ボイラのいずれに対しても、最も信頼性が高いプロセスとして、広く実機に採用されている。

4) アンモニア触媒接触還元法の原理・特徴

ガス中にアンモニア (NH₃) を添加し、触媒層を通すことにより、NOx を無害な窒素 (N₂) と水 (H₂O) に分解するもので、反応式は次のように表される。



この反応の最適温度域は、300～400℃であり、ボイラとしては節炭器出口ガス温度がそれに相当する。特徴としては、次の点があげられる。

- ① プロセスが簡単で運転が容易であり、またトラブルも少なく信頼性が高い。
- ② 乾式法のため排水処理の必要がなく、また排ガスの再加熱も不要である。
- ③ 高い脱硝性能を得ることができる。
- ④ 副生成品がない。
- ⑤ 運転操作が単純なため、ボイラとの協調が容易である。

5) 脱硝プロセス

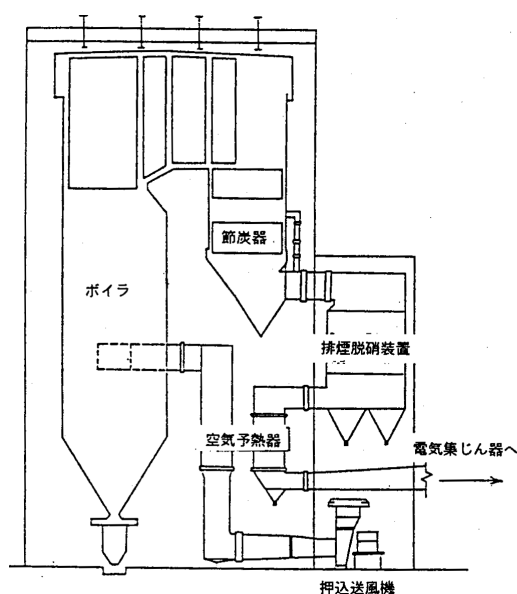
脱硝装置は、最適反応温度が得られる節炭器と空気予熱器の中間に設置した脱硝反応器、還元剤である NH₃ をガス中に注入するための NH₃ 供給装置で構成されている。

ボイラからの排出ガスは、NH₃ 注入ノズルから吹き込まれた NH₃ と混合し、脱硝反応器に導入

される。ここで、排ガス中の NO_x は触媒表面上で NH_3 と選択的に反応し、無害な N_2 、 H_2O に還元される。

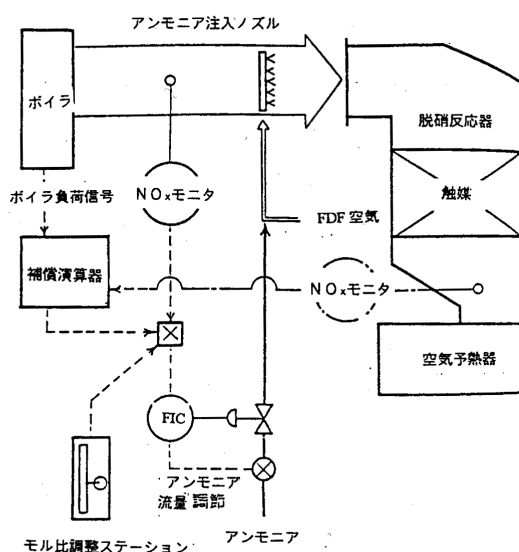
一方、気化器で気化された NH_3 は、アキュムレータを経て、ボイラ用押込み通風機の空気の一部で希釈され、 NH_3 注入ノズルよりガス中に注入される。

ここで NH_3 注入量は、図 3.1-9 に示すとおり脱硝装置入口の NO_x 濃度とボイラ負荷信号（ガス量を代表する信号）から反応器に流入する NO_x 量を求め、これに所定の NH_3/NO_x モル比を乗じて決定する。



出典：火力原子力発電 1984.10

図 3.1-8 アンモニア触媒接触還元脱硝装置を含む全体配置図



出典：火力原子力発電 1984.10

図 3.1-9 NH_3 注入量制御系統概念図

6) 脱硝方式

脱硝反応器の設置位置により、脱硝方式として次の 2 方式がある。

① 高ダスト脱硝方式

ボイラからの排出ガスを直接脱硝装置へ導入し、後流の集じん器で除じんする方式。LNG、重・原油を燃料とするボイラでは本方式の採用が一般的である。

② 低ダスト脱硝方式

脱硝装置の上流に集じん器を設置して、除じんした後で脱硝する方式。 SO_x やダストが多いガスの脱硝に採用される場合がある。

両方式とも、脱硝装置からの制約はなく、実際のプラント計画にあたっては総合的に検討して、いずれかのシステムを決定すればよい。

7) 脱硝触媒

①脱硝触媒の具備すべき条件

- i) 使用する温度範囲で脱硝性能が高いこと。
- ii) SO_2 から SO_3 への転換などの副反応が少ないこと。
- iii) 耐久性が十分あること。
- iv) 機械的強度及び耐熱性が十分であること。
- v) 摩耗性の高いダストを含む排出ガスの場合には、耐摩耗性を有すること。

これらの条件を満足した触媒として、現在数種類の触媒が実用化されている。主なものとしては、担体としてチタン、アルミニウムなどの多孔質セラミックを用い、これらに活性成分として数種類の金属酸化物などを担持させたものである。

②脱硝触媒の選定

触媒は、排ガス性状に応じた性能が要求される。

LNG を燃料としたクリーンガスの場合は、排出ガス中には劣化要因であるダストや SO_x を含まないため、耐熱性のある触媒を選定すればよい。

重・原油や石炭を燃料としたダーティガスの場合は、排出ガス中にダストや SO_x を含むため、これらに対する考慮を払う必要がある。

表 3.1-2 にボイラ燃料種別と触媒選定上の考慮点を示す。

表 3.1-2 ボイラ燃料種別と触媒選定上の考慮点

燃 料 種 別		考 慮 点
ガ ス		高活性、耐熱性
重 ・ 原 油		高活性、耐熱性、耐ばいじん被毒 耐 SO_x 性、低 SO_3 転換率
石 炭	低ダスト脱硝	同 上
	高ダスト脱硝	同 上、耐摩耗性

出典：火力原子力発電 1993.10

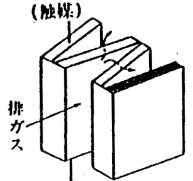
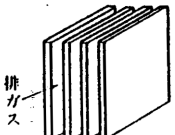
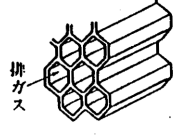
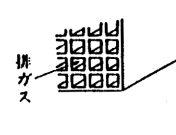
③触媒の形状

触媒の形状として、粒状、格子状、ハニカム状、板状などが実用化されている。

クリーンガスの場合は、ダストによる閉塞がないため、粒状触媒、格子状またはハニカム状触媒が使用されている。（表 3.1-3 参照）

ダーティガスの場合は、ダスト堆積の少ない格子状、ハニカム状または板状触媒の使用が一般的である。

表 3.1-3 触媒層の形状

触媒層形状	 (触媒) 排ガス (触媒) 粒状触媒ガス貫流形 固定床又は移動床式 (径数mm～10mmの球状 などの粒子状触媒を 用いる。)	 排ガス 板状触媒ガス並行流形	 排ガス ハニカム状触媒ガス並 行流形	 排ガス 格子状触媒ガス並行流 形
主要 対象 排 ガ ス	LNG燃焼排ガスのように、ダストやSOxが極めて少ないクリーンガスに固定床式が用いられ、低・中位硫黄重の燃焼ガスのように、ダストやSO2がやや多いセミダーティガスに間欠移動床式が用いられる	石炭や高硫黄重油の燃焼排ガスのように、ダストやSOxの多いダーティガスに用いられる。		

出典：公害防止の技術と法規（通商産業省立地公害局監修）

8) 脱硝反応器

脱硝反応器は、触媒容器を充填し脱硝反応を効率よく行わせるためのものである。このため、偏流や閉塞などの起こりにくい構造とする必要がある。

偏流防止対策として、ガイドベーンを設置してガス流れを均一にする。一方、閉塞に対しては、次のような対策がとられている。

- ①ガス平行流型の触媒を使用する。
- ②ダストが多い場合は、ガス縦流れ方式とする。
- ③ダストの堆積が生じない適正なガス流速を選定する。
- ④ダスト堆積防止および除去のため、必要に応じてスートブロワを設置する。

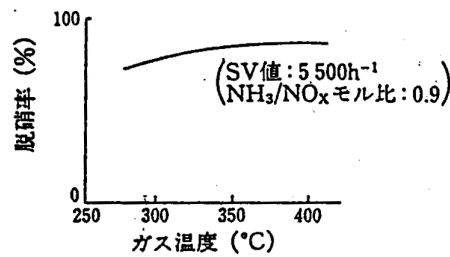
9) 設備設計上の考慮事項

脱硝装置を計画する上で考慮すべき事項は、次のとおりである。

①排出ガス温度

排出ガス温度は、脱硝性能に大きな影響を与える。脱硝性能と排ガス温度の関係を、図 3.1-10 に示す。

温度が低い場合は、性能が低下するだけでなく、ガス中に SOx を含む場合には酸性硫酸が発生し、触媒の活性低下の原因となる。



出典：火力原子力発電 1996.2

図 3.1-10 排出ガス温度と脱硝率の関係

②排出ガス組成

ガス中には種々の物質が含まれるが、性能に直接関係あるものは、 SO_x とばいじんである。

- i) 燃料中の硫黄分により排出ガス中の SO_x 濃度は変化する。石炭焚きの場合は数百から千数百 ppm の SO_x 濃度となる。 SO_x を含むガスには、一般にチタン系触媒が使用される。
- ii) 燃料および運転条件により、排出ガス中のばいじん量は変化する。ガス焚きの場合にはほとんど零であるが、石炭焚きボイラでは数 $\text{g/m}^3\text{N}$ から数十 $\text{g/m}^3\text{N}$ の範囲となり、触媒の摩耗、閉塞および性能劣化の原因となる。

③触媒の経時劣化

触媒は、排出ガス中に含まれる物質および温度条件により、活性が経時的に低下する。それらの原因としては、①排ガス中の成分（アルカリ金属など）と触媒の化学的結合、②排ガス中の成分（ばいじんなど）の触媒表面へ付着、③高温により触媒の焼結などが考えられる。

④触媒量・運用条件の設定

触媒の特性を十分考慮し、触媒量及び運用条件を適切に設定することが必要である。

i) 触媒量 (SV 値) の設定

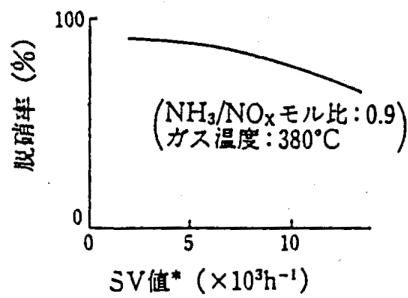
脱硝率は、SV 値（ガス量／触媒量）の増加にしたがって減少する傾向がある。従って設計条件に適合した脱硝性能が得られる触媒量の設定を行う必要がある。

一般に、石炭火力で 3000h^{-1} 、重油火力で 5000h^{-1} 、ガス火力で 10000h^{-1} で 80%以上の脱硝率が可能である。（図 3.1-11参照）

ii) 運用条件の設定

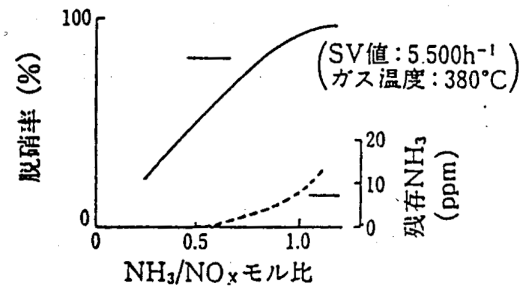
脱硝反応は前述の式で表され、理論的には NO_1 モルに対して NH_3 1 モルが必要であるので、アンモニアの注入量により脱硝率は大きく変化する。（図 3.1-12 参照）

従って、リークアンモニアを考慮して、目標脱硝率が得られるように NH_3/NO_x モル比を設定する。モル比は 0.8～1 程度とするのが一般的である。



出典：火力原子力発電 1996.2

図 3.1-11 SV 値と脱硝率の関係



出典：火力原子力発電 1996.2

図 3.1-12 モル比と脱硝率の関係

10) 触媒の管理

排出ガス性状や運転条件が、触媒の耐久性や寿命に影響を与える。従って、日常または定例的な管理が、性能維持や触媒の取替時期の決定などのために必要となる。触媒の劣化は一般には徐々に進行するため、長時間に亘る経時変化を確認していくことが重要となる。

①通常運転状態における経時変化調査

- i) 日常の性能管理
- ii) 定期的な性能管理

一定条件下での脱硝率、触媒層ドラフトロスその他の運転データを記録し、経時変化を調査する。

②運転停止時における装置の経時変化調査

触媒層、アンモニア注入ノズルなどを点検し、性能低下の原因の有無を調査する。

③サンプル触媒による経時変化調査

実機触媒層から触媒のサンプルを抜取り、脱硝率・強度・物性・組成などを測定し、経時変化を調査する。

11) 脱硝装置の建設費

脱硝装置の建設費は、燃料の種類および要求される性能により大幅に異なる。一例として、アンモニア注入モル比 0.8～1.0、脱硝率 80%程度 の設備費は、概略次に示すとおりである。

重・原油焚きボイラの場合 4～5 千円/kW

石炭焚きボイラの場合 6～7 千円/kW

また、脱硝装置に必要なアンモニア注入装置の設備費は、貯蔵タンクの設備費がその大部分を占めており、装置の概略設備費は 4～5 千円/タンク容量 (m³) である。

なお、上記の設備費は、いずれも基礎工事費を含まないものである。

参考までに発電用脱硝装置のコスト例 (1981 年データ) を表 3.1-4に示す。

表 3.1-4 脱硝装置のコスト例

	方 式	設備費	運転コスト	効率	運転の 難易度	適用範囲	用途	メンテナンスの 難易度
条件		冊/m ³ /H	冊/年/Nm ³ /H ① NO _x 濃度 ② 稼働率 ③ 薬品費	%		ガス量 Nm ³ /H	発生設備	難/普/容
	アンモニアによる 接触還元方	0.6~7.0	0.3~2.8 ① 60~400ppm ② 70%利用率 ③ 6万円/t	90% 以下	普	7万~300万	○ボイラー ○ガスタービン ○ディーゼル ○ゴミ焼却炉 ○化学プラント 加熱炉	普
	アンモニアによる 無触媒方	≥0.7	≥0.8 ① 100~150ppm ② 70%利用率 ③ 6万円/t	40% 以下	容易	57万~100万	○ゴミ焼却炉 ○化学プラント 加熱炉 ○ボイラー	容易

参考資料

1. 火力原子力発電（社団法人火力原子力発電技術協会） 1982年10月号，1984年10月号，1993年10月号
2. 公害防止の技術と法規 大気編 四訂（監修 通商産業省立地公害局）
3. 三菱重工業株式会社技術資料
4. ばい煙低減技術マニュアル（技術者用）（社）日本産業機械工業会（環境庁委託）

3.1.2 運転管理に関する情報（排煙脱硝装置、燃焼技術）

(1) 排煙脱硝装置

1) 日常の管理

(a) 運転管理

排煙脱硝装置の日常の運転状態の監視は極めて重要であり、通常モル比で所定の脱硝率が得られているか、残留アンモニア濃度が増加していないか、さらに反応器および空気予熱器の差圧の上昇はないか、下流のバッフル（boost up fan；昇圧送風機）の振動の異常はないかなどを、常設計器により監視する。

これら日常監視で脱硝率の低下等異常が認められた場合には直ちに性能試験を行い、その原因を究明することが肝要である。

(b) 日常の点検・保守

日常点検においては、アンモニア注入装置・反応器・混合器・ダクトおよび、関連機器である空気予熱器・バッフル等について一般的な点検を行い、トラブルの未然防止に努める。

(c) 性能管理

脱硝装置を円滑に運用していくためには、触媒の性能を把握し寿命予測を行う必要がある。このためには、適切な性能管理を行うことが極めて重要であり、性能の経時変化を把握する目的で通常運用条件付近でのモル比一定による性能試験とモル比変化による性能試験を実施している。

(d) 触媒試験

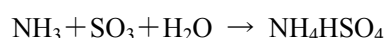
実機における性能試験とは別に、触媒の活性及び物性の基本特性の推移を把握するために反応器に設置されているサンプル触媒を定期的に抜取り、触媒の性能試験を実施する。触媒の抜取りに際しては、他の触媒に亀裂を生じさせないように充分注意を払うとともに、触媒表面へのダストの付着状況・反応器の目詰まり等についてもよく点検し、記録する。

2) 運転時の留意点

排煙脱硝として、アンモニア接触還元法が燃料、適用機種、規模等に制限がなく、経済的にも優れているので、多くの火力発電所に適用されている。このアンモニア接触還元法による排煙脱硝装置の運転時の留意点、保守、点検および性能管理について以下にのべる。

(a) 運用ガス温度

排ガス中に三酸化硫黄 (SO_3) が含まれている場合 (油焚・石炭焚ボイラ等) に、排ガス温度が低い低負荷時からアンモニア (NH_3) を注入して運転すると、下式のようにガス中の SO_3 、 NH_3 および H_2O により酸性硫酸 (NH_4HSO_4) を生成し、触媒細孔を閉塞するため、触媒性能を低下させる。



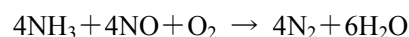
アンモニアおよび SO_3 の濃度が高いほど、酸性硫酸の析出温度も高くなるので、 SO_3 濃度に応じた下限温度以上でアンモニアを注入し、脱硝装置を運用する必要がある。

酸性硫酸はガス温度を $300\sim 350^\circ\text{C}$ 程度まで上昇させると分解するので、その生成量が僅かであれば、脱硝性能に影響しない。しかし、大量の酸性硫酸が蓄積すると温度を上昇させても性能の回復に時間がかかり、性能劣化が生じる。

(b) 運用 NH_3/NO_x モル比の設定

後流機器へ悪影響を及ぼすリークアンモニアを考慮して、目標脱硝率が得られるように、 NH_3/NO_x モル比を設定する必要がある。

脱硝の主反応は次式で表される。



したがって、一酸化窒素 1 モルに対しアンモニア 1 モルが必要であり、アンモニアの注入量により、脱硝率は大きく左右される。 NH_3/NO_x モル比の増加に伴い脱硝率が上昇するが、リークアンモニアも増えるので、適切な NH_3/NO_x モル比を設定する必要がある。

(c) 後流機器への影響

脱硝装置の運転に際しては、後流機器の運転に支障を及ぼさないよう配慮する必要がある。

3.1.3 火力発電所の排ガス測定技術

(1) 火力発電所の排ガス測定技術

1) 概 説

火力発電所では法令に基づく大気汚染物質の監視として、煙突入口で硫黄酸化物、窒素酸化物、酸素を連続測定し、ばい煙処理設備の性能管理などのために、ボイラ出口から煙突に至る煙道の各場所で硫黄酸化物、窒素酸化物、ダスト等の排ガス成分を定期的に測定分析している。以下にその例を示す。

(目 的)	(測定場所)	(排ガス成分)
(1) 大気汚染物質の排出状況の監視	煙突入口	SO _x ・NO _x ・ダスト・有害物質
(2) ばい煙処理設備の性能管理		
1) 排煙硫脱装置	装置入口・装置出口	SO _x
2) 排煙脱硝装置	装置入口・装置出口	NO _x ・NH ₃
3) 集じん装置	装置入口・装置出口	ダスト
(3) ボイラ等ばい煙発生施設の性能	Eco 出口煙道	CO・O ₂ ・NO _x ・ダスト及び燃焼管理

煙道における各測定場所の採取位置はダクトの屈曲部分、断面形状の急激に変化する部分などを避け、排ガスの流れが比較的一様に整流され、作業が安全かつ容易な場所を選ぶ。また、採取点は煙道断面形状に従って選ぶが、各測定点における分析結果の相違が少なく、ガス濃度が採取位置断面内においてほぼ均一と認められる場所では任意の一点を採取点として差し支えない。

2) 排ガス成分の測定分析方法

火力発電所の連続測定法として、SO₂、NO は赤外線吸収方式、酸素濃度は磁気式を採用しているが、ここでは JIS で規定されている手動式測定法について概説する。なお、連続測定法については 3.2 鉄鋼業の章を参照されたい。

①排ガス中の窒素酸化物連続分析法（赤外線吸収方式）

i) 測定範囲及び測定対象成分

測定範囲（以下、レンジという。）及び測定対象成分は、表 3.1-5のとおりとする。なお、レンジは、表 3.1-5で示した上限、下限の間で適当なものを選ぶ。

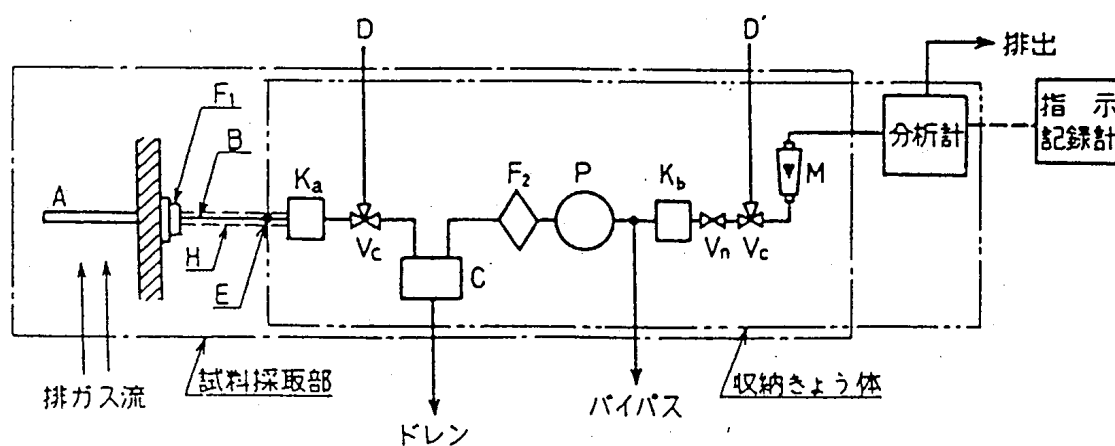
表 3.1-5 測定範囲及び測定対象成分

原理別種類	測定範囲 ppm	測定対象物質	適用条件
化学発光方式	0~20 ↓ 0~2000	一酸化窒素 窒素酸化物	共存する二酸化窒素の影響を無視できる場合又は影響を除去できる場合に適用する。
赤外線吸収方式	0~20 ↓ 0~2000	一酸化窒素 窒素酸化物	一酸化窒素と吸収スペクトルが重なるガス、例えば二酸化炭素、二酸化硫黄、水分、炭化水素の影響を無視できる場合又は影響を除去できる場合に適用する。

ii) 計測器の構造

(a) 構造一般

(b) 構成：計測器は、図 3.1-13に示す試料採取部、分析計、指示記録計などで構成する。



- | | | | |
|----------------|---------------|-------------------|---------|
| A：採取管 | E：試料ガス導入口 | K_a, k_b ：コンバータ | P：吸引ポンプ |
| B：導管 | F_1 ：粗フィルタ | V_c ：切換弁 | |
| C：除湿器 | F_2 ：微細フィルタ | V_n ：絞り弁 | |
| D, D'：試験用ガス導入口 | H：加熱器 | M：流量計 | |

図 3.1-13 計測器の構成（一例）

(d) 試料採取部：試料採取部は、排ガス中のダストを除去し、必要に応じて水分を除去又は一定に保つ機能を持ち、対象成分の損失をできる限り抑制しつつ必要な試料ガスの一定量を連続的に分析計に供給するもので、採取管、粗フィルタ、導管、除湿器、微細フィルタ、吸引ポンプ、流量計、切換弁、絞り弁、試験用ガス導入口、コンバータなどで構成する。

- a) 採取管；ステンレス鋼管、セラミックス管、石英管などを用いる。
- b) 粗フィルタ；水分が凝縮しない温度で用いる。フィルタの材質としては、無アルカリグラスウール、ステンレス鋼網、多孔質セラミックスなどを用いる。
- c) 導管；四フッ化エチレン樹脂を用いる。なお、必要に応じて保温又は加熱する。
- d) 収納きょう体；除湿器、吸引ポンプ、微細フィルタなど試料採取部の一部、分析計などを収納する箱。
- e) 除湿器；空冷、電子冷却などの方式を用いる。
- f) 微細フィルタ；シリカ繊維、合成樹脂などの材質のものを用いる。
- g) 吸引ポンプ；ダイアフラムポンプを用いる。接ガス系は、耐食材料、例えば硬質塩化ビニル、フッ素ゴム四フッ化エチレン樹脂を用いる。
- h) 流量計；フロート形面積流量計を用いる。
- i) 切換弁；試料ガスなどと試験用ガスの流路切換又はその他の流路切換の操作を行うバルブで手動又は電磁切換弁を用い、その材質は耐食性のある材料であることとする。
- j) 絞り弁；試料ガスの流量を調節し、又は安定させるための機構に用いられるバルブで、ニードル弁などを用いる。その材質は、耐食性のある材質であることとする。
- k) コンバータ；排ガス又は試料ガス中の一酸化窒素を二酸化窒素に、又は二酸化窒素を一酸化窒素に変換させるためのもので、前者を酸化形コンバータ、後者を還元形コンバータという。試料採取部の採取管から分析計入口までの適当な場所に設ける。

iii) 分析計

(a) 分析方法の概要：一酸化窒素の赤外領域 $5.3\mu\text{m}$ 付近 (5300nm) における光吸収を利用し、試料ガス中の NO 濃度を非分散形赤外線分析計を用いて測定する方法である。

強度は試料ガス中の NO 濃度に比例する。

NO_x として測定する場合は、還元形コンバーターにより NO₂ を NO にして含量を求める。

この方式は、SO₂ と同様に排ガス中の水分と CO₂ の影響があるので、低濃度の測定には補償形検出器を備えた分析計の使用が望ましい。

iv) 分析結果

測定値は、正時から正時までの 1 時間の平均値とし、測定範囲（レンジ）の最大目盛の 1/100 まで読取り有効数字 2 桁に丸める。ただし、計測器を校正した時の 1 時間値は読取らない。

3.2 鉄鋼業における NOx 排出対策技術・運転管理技術

3.2.1 鉄鋼業における大気汚染防止技術

大気汚染防止対策の基本は、省エネルギー対策である。硫黄酸化物、窒素酸化物、ばいじん等の大気汚染物質は、燃料その他の物の燃焼等に伴って発生する。従って、その発生量を抑制するためにまず燃焼改善を図り、燃料を削減することが重要である。その結果、汚染負荷量の軽減につながり、さらには排ガス量減により、排ガス処理を行う際の設備コストダウンに繋がる。粉じんも同様で、極力効果的な集塵を図り、集塵容量を少なくすることが重要である。

1) 窒素酸化物(NOx)対策の概要

鉄鋼業においては、焼結炉、コークス炉、加熱炉、ボイラ等あらゆる燃焼設備が発生源であるが、なかでも焼結炉、コークス炉は NOx 負荷量の点から主要な発生源である。

発生源が多岐にわたっていることから、NOx 防除は困難な問題であったが、鉄鋼業界内に研究協力体制を作り、広く官界、学界、関連業界の協力を得て、NOx 防除技術の開発を推進した。また同時に、鉄鋼各社において、独自に NOx 防除技術の開発を推進した。

①燃焼改善

燃焼改善のうち、低空気比燃焼は対コスト効果を考えれば効率的な対策の一つであり、低 NOx 化と同時に、省エネルギー対策に大きく寄与した。加熱炉、ボイラ等燃焼設備全般に普及している。また、低 NOx バーナの開発にも力を注ぎ、二段燃焼式、排ガス自己再循環式、水蒸気添加等のバーナが開発され、実用化された。

②排煙脱硝技術の開発

焼結炉は、一貫製鉄所の主要な NOx 発生源であるが、その排ガスは含じん濃度が高く、温度も低い。そのため代表的な排煙脱硝技術であるアンモニア選択接触式還元法を焼結排ガスに直接的に適用しようとする、ダストによる触媒の閉塞・被毒と反応温度までの加熱費用が問題となった。そのため低温活性を持ち、ダストに耐性を持つ触媒の開発が行われた。現在、焼結排煙脱硝装置は、脱硝の前に脱硫、除じんし、さらに排ガスを加熱・昇温している。また、排ガス中に含まれる CO ガスを酸化して得られる酸化熱を利用して昇温している。

2) 大気汚染防止対策の成果

上記の対策を実施した結果、各製鉄所からの各環境汚染物質の排出量は大幅に減少し、厳しい排出基準の遵守は当然のこととして、地域の環境改善に大きく貢献している。

①窒素酸化物

燃焼方法の改善や低NO_xバーナの採用により、加熱炉やボイラ等でのNO_x低減が行われた。その結果、製鉄所からのNO_x排出量は約3割減少しているが、製鉄所周辺のNO₂環境濃度は横這いの状況で、現在も同水準である。これは移動発生源の影響が大きいと考えられる。

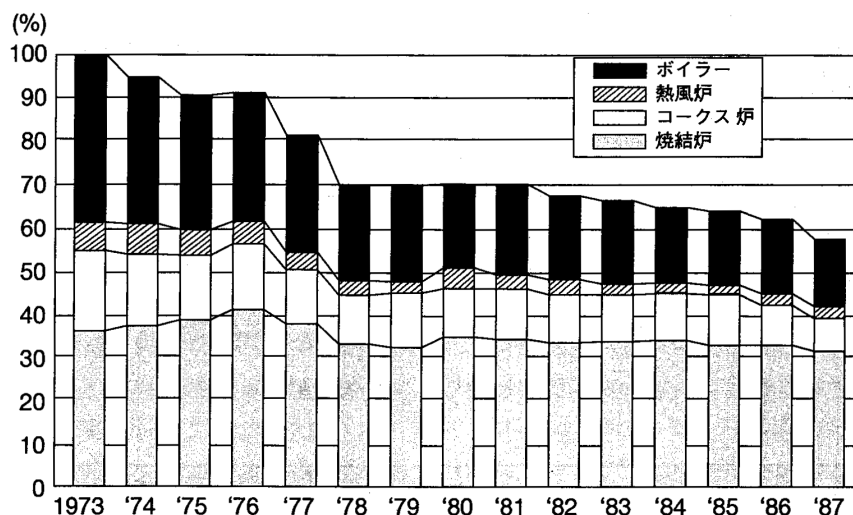


図 3.2-1 NO_x 排出量の推移 (1973 年を 100 とした割合を示す)

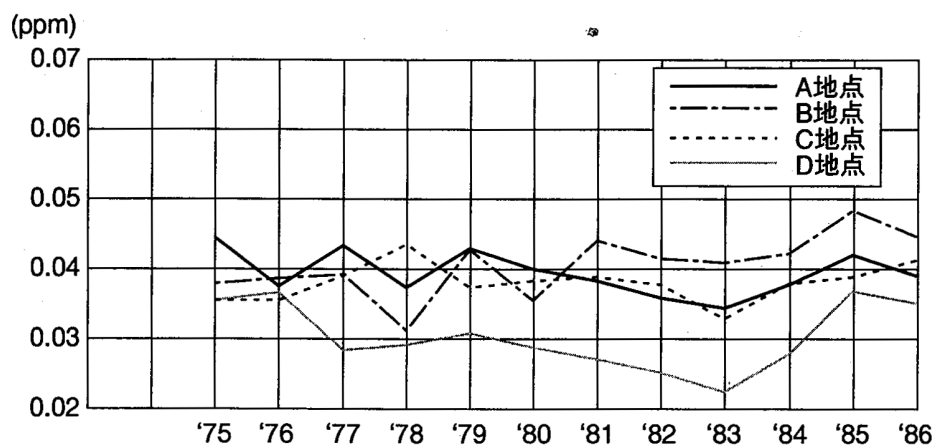


図 3.2-2 製鉄所周辺の NO₂ 環境濃度 (日平均値の 98% 値)

3) 生産工程別の窒素酸化物(NO_x)対策

NO_x はすべての物の燃焼により発生する物質である。鉄鋼業においては、焼結炉、コークス炉、加熱炉、ボイラ等多種類の設備があり、また、使用される燃料も高炉ガス、コークス炉ガス、重油、LPG、LNG 等多岐に及んでおり、NO_x 発生要因は変化に富んでいる。設備毎の NO_x 発生要因を究明し、適応性、低減効果、経済性等を十分に検討して各ケースに適合した対策を講じなければならない。

一貫製鉄所の各工程における主な大気関連対策を図 3.2-3に示す。

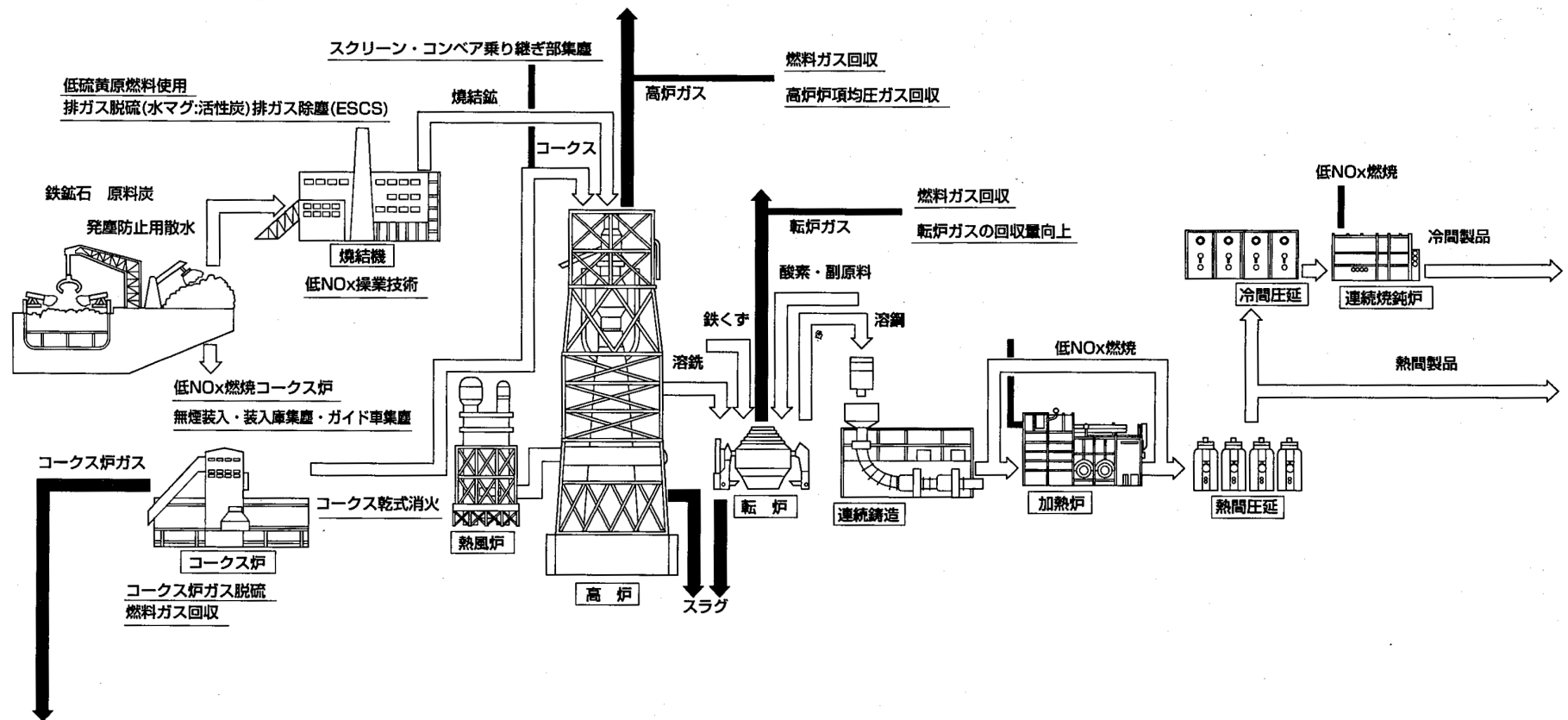


図 3.2-3 鉄鋼業の環境対策（大気関連対策）

4) 一貫製鉄所における製造プロセスと大気汚染物質

①焼結工程

焼結工程では、高炉を能率よく操業するためには、装入する鉱石をいろいろ混ぜ合わせて品質を平均化（オアーベッディング）したり、粉状の鉄鉱石類を石灰石、粉コークスと混ぜ、一定の大きさに焼き固めて焼結鉱としたり、あるいは微粉鉱を団子のような形に固めペレットにして装入するなど各種の方法がとられている。

近年高炉の操業能率は大幅に向上したが、それにはこのような原料の事前処理に関する研究の発展と技術の進歩が大きく貢献しており、特に自溶性焼結鉱をはじめペレットの使用増加によるところが大きい。

焼結工程において発生する大気汚染物質は、原料処理輸送系統、焼結機排鉱部及び成品処理輸送系統の粉じん、焼結鉱の焼成によって排気中に含まれる SOx、NOx 等である。

原料処理系統、焼結機排鉱部並びに成品処理輸送系統は主として環境集じんであり、それぞれの系統毎にバグフィルターまたは EP を設置し、焼結焼成による大量の排気を集煙する主排風機には大型の電気集塵機（EP または ESCS）が設置されることが望ましい。

SOx 対策は焼結鉱製造に使用される原燃料の低硫黄化、排ガス脱硫及び集合高煙突による周辺環境への影響低減等の方法があるが、対策の方向としては排ガス中の SOx を低減する方法を採用すべきである。排ガス脱硫には種々の方法があり、排ガス量、脱硫効率、設備コスト、排出基準値（目標排出量）等を検討して設備の採用を決定すべきである。

NOx はすべての物の燃焼により発生する物質であり、焼結工場の排ガスにも当然含まれる。NOx 発生メカニズムは複雑であり、使用燃料や燃焼条件等によって発生量も変化する。したがって、NOx 対策設備の NOx の発生要因、設備の適応性、低減効果、経済性、周辺条件等を十分考慮して適切な設備を採用すべきである。

表 3.2-1 に焼結工程における大気汚染物質と防止対策例を示す。

表 3.2-1 焼結工程における発生汚染物質

工 程	発生箇所	発生汚染物質	防止対策例
鉱石処理	鉱石コンベアー 配合槽	粉じん 粉じん	バグフィルター又はEP バグフィルター又はEP
焼結鉱焼成	焼結機主排ガス	ばいじん SOx NOx	高煙突、EP 排煙脱硫設備 排煙脱硝設備
破碎・冷却	冷却機	粉じん	バグフィルター又はEP
焼結鉱処理	破碎機・篩、コンベア、 焼結鉱槽	粉じん	バグフィルター又はEP
集じんダスト処理	ダスト処理場	粉じん	散水、密閉化、集じん

②圧延工程

圧延工程において発生する大気汚染物質は、加熱炉のばいじん、SO_x、NO_x および鋼片手入れのための溶削、鋼片の切断等による粉じんである。加熱炉の SO_x 対策は燃料の低硫黄化が最も効果的で、脱硫コークス炉ガス、低硫黄重油、LNG 等の使用が望まれる。粉じん対策は局所集じん及び建屋集じんの組み合わせによって対処できる。

表 3.2-2に圧延工程における大気汚染物質と防止対策例を示す。

表 3.2-2 圧延工程における発生汚染物質

工 程	発生箇所	発生汚染物質	防止対策例
鋼塊・鋼片加熱 圧延機	加熱炉排ガス煙突	ばいじん SO _x NO _x	湿式集塵機 (サイクロン、ロートクロン、EP) 脱硫設備 低NO _x 燃焼
ガス溶削・切断	鋼片手入れ作業場、 鋼板切断場所	粉じん 粉じん	集塵機 (サイクロン、ハグ) ◇
集じんダスト処理	ダスト処理場	粉じん	散水、密閉化、集じん

5) NO_x制御技術

① NO_x の生成機構

NO_x は窒素と酸素の結合状態によって数種類の化合形態が知られているが、一般の燃焼装置から排出される窒素酸化物は 90%以上が NO であり、少量の NO₂を含む。この NO と NO_x の和を NO_x と呼んでいる。

燃焼によって発生する NO_x は、次の二つの経路により生成される。

- ・燃焼用空気の中に含まれている窒素と酸素が高温状態で反応して NO_x となる。
この場合は温度が高いほど発生しやすく Thermal NO_x と呼ばれている。
- ・燃料中に含まれる各種の窒素化合物の一部が燃焼に際して酸化されて NO_x になる。
この NO_x は Fuel NO_x と呼ばれる。

i) Thermal NO_x の生成

Thermal NO_x の生成については、Zeldovich の反応機構が一般に認められている。



ただし M ; 第三物質

一方、燃料に対して O₂ の割合が小さくなるときは、火炎中での OH 濃度が高くなり、次式で

示される反応が重要であるとも言われている。



図 3.2-4は Zeldovich 機構を適用した場合の生成 NO 濃度と空気比、滞留時間及び燃焼温度との関係を示したものである。空気比が一定の値までは高くなればなるほど、また滞留時間が長くなればなるほど NO 濃度が高くなる。しかし、空気比が一定値を越えて高くなると、燃焼温度が低下して NO 濃度は逆に低下する。

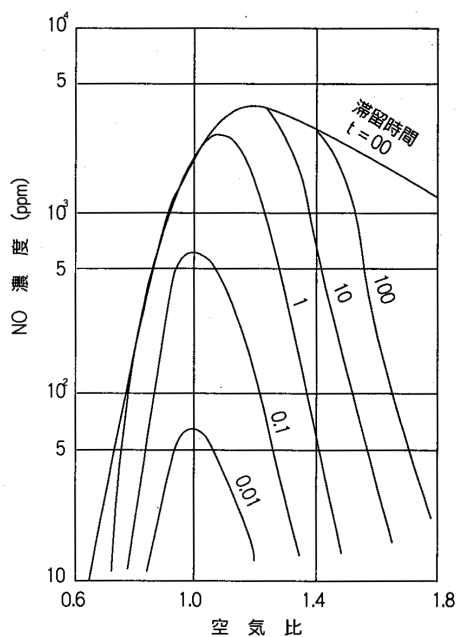


図 3.2-4 理論燃焼温度における空気比、滞留時間と NO 濃度との関係

ii) Fuel NO_x の生成

Fuel NO_x の生成機構については、NO_x が炎中で先ず CN 化合物になることは一般に認められているが、どのような機構で NO になるかについては定説がない。しかし、窒素酸化物が火炎中に存在すると、これらのうちかなりの部分が NO になると言われている。

石油系燃料や石炭中のキノリン、ピリジン、気体燃料中の HCN、NH₃ などの窒素化合物中の N 分が空気中の N₂ に比べて、より NO を生成しやすいとされている。主な燃料中の窒素及び硫黄含有量を表 3.2-3 に示した。

表 3.2-3 燃料中の窒素及び硫黄の含有量

燃料種類		窒 素	硫 黄
固体 (wt%)	石 炭	0.7 ~ 2.2	0.3 ~ 2.6
	コークス	0.6 ~ 1.4	0.2 ~ 1.0
液体 (wt%)	原 油	0.03 ~ 0.34	0.1 ~ 3.0
	C 重 油	0.2 ~ 0.4	) 0.2 ~ 3.0
	B 重 油	0.08 ~ 0.35	
	A 重 油	0.005 ~ 0.08	
	軽 油	0.004 ~ 0.006	0.03 ~ 0.50
	灯 油	0.0005 ~ 0.01	0.001 ~ 0.2
気体 (g/m³)	COG (粗)	0 ~ 9	1.5 ~ 7
	COG (精)	0.02 ~ 0.5	0.05 ~ 0.7
	BFG	tr	tr
	LDG	tr	tr
	LPG, LNG	tr	tr

出所: 日本鉄鋼連盟編「鉄鋼業における NOx 防除技術開発の現状」(1977/4)

燃料中の窒素分がすべて NO に変換したと仮定した場合に対する実際の変換量との比を Fuel NO 変換率と呼んでいるが、この値はおおよそ 12~15% の範囲にある。

iii) NOx 抑制の基本原則

燃焼に伴う NOx の発生を抑制するためには、上述の生成機構から次の点を実行すれば良い。

- ・ N 化合物含有量の少ない燃料を使用すること。
- ・ 燃焼域での酸素濃度を低くすること。
- ・ 高温域での燃焼ガスの滞留時間を短くすること。
- ・ 燃焼温度を低くすること。特に局所的高温域を無くすこと。

図 3.2-5 に NOx の生成要因、低減原理及び低減対策技術の関係を示した。

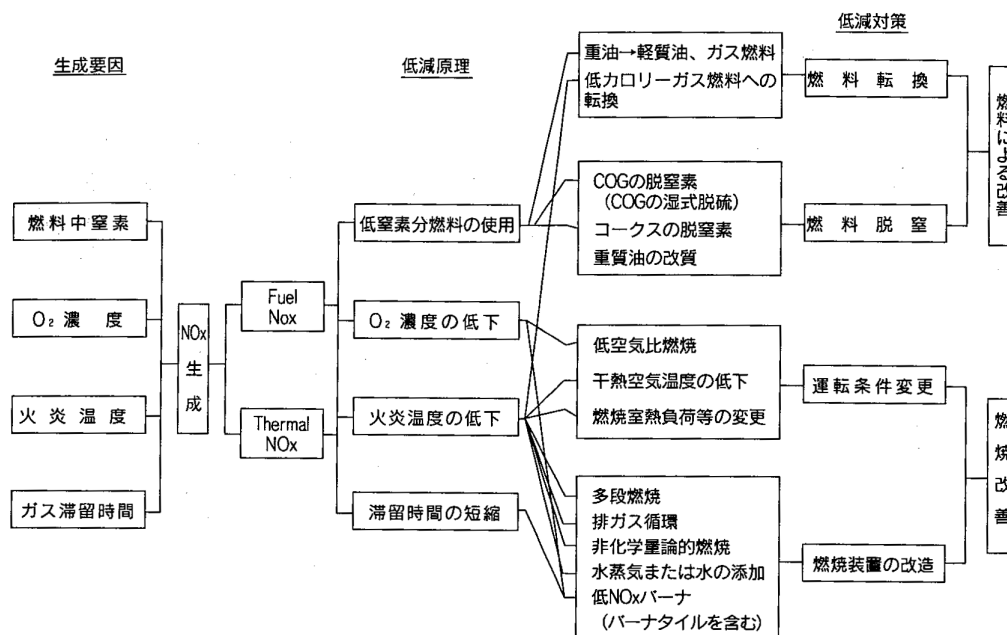


図 3.2-5 NOx の生成要因、低減原理及び低減対策

②NOx 抑制技術

i) 燃料改善

(a) 燃料転換

燃料中の窒素は燃焼によって酸化され Fuel NOx になるので、窒素分の低い良質の燃料に転換することは有効な NOx 低減対策となる。

一般に硫黄の少ない燃料は窒素も少ない。したがって、SOx 対策として推進すべき低硫黄の良質燃料への転換は、同時に NOx 対策にも役立つ。

(b) コークス炉ガスの脱窒

製鉄所のエネルギー源として利用されている COG には窒素分が $1\sim 9\text{g/m}^3$ 程度含まれている。これは燃料ガス及び燃焼用空気の予熱温度が $800\sim 1000^\circ\text{C}$ と高く、かつ燃焼室での滞留時間が 4～6 秒と長いこと、また、燃焼室の数が多いためそれぞれの空気比の細部調整が困難なことなどによる。

コークス炉ガスの脱硝設備として乾式アンモニア選択還元方式で行った試験例を図 3.2-6 に示す。

この設備ではオープンバイパス方式を採用し、反応塔に用いる触媒は比較的低温での脱硝活性が高く、かつ耐 SOx 性を有する PARANOX 触媒を使用している。

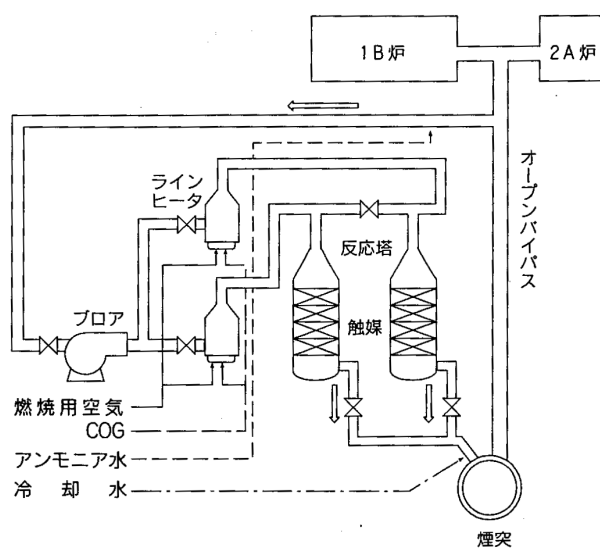


図 3.2-6 コークス炉脱硝設備フローシート（試験例）

このように燃料源である COG を脱硫及び脱硝することにより、COG を使用している設備からの NOx 発生量は大幅に軽減できる。脱硫、脱硝処理をして CS 及び N が 90%以上除去された COG を加熱炉の燃料として使用した場合の NOx 低減効果例を図 3.2-7に示した。

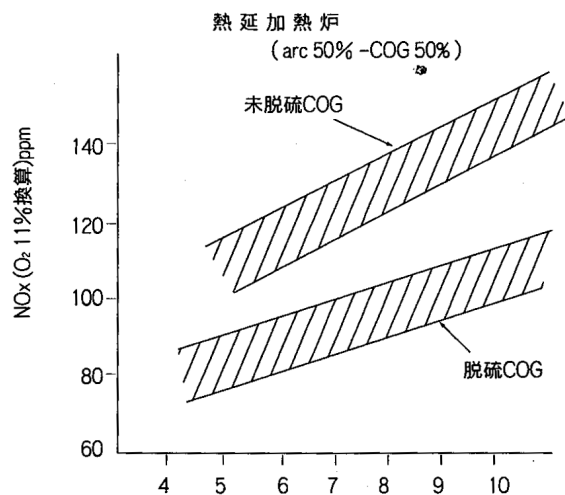


図 3.2-7 脱硫、脱硝 COG 使用の効果

ii) 燃焼改善

(a) 低空気比操業

低空気比操業は、過剰空気量を少なくし、可能な限り理論空気量に近い空気比で燃焼を行っ

てNOxの発生を抑制するもので、省エネルギー対策ともなる。したがって、先ず第一に実施すべき方法である。

図 3.2-8に加熱炉での低空気比燃焼によるNOx低減効果を示した。しかしながら、空気比を下げすぎるとすすが発生しやすくなり、最適な燃焼管理を行う必要がある。

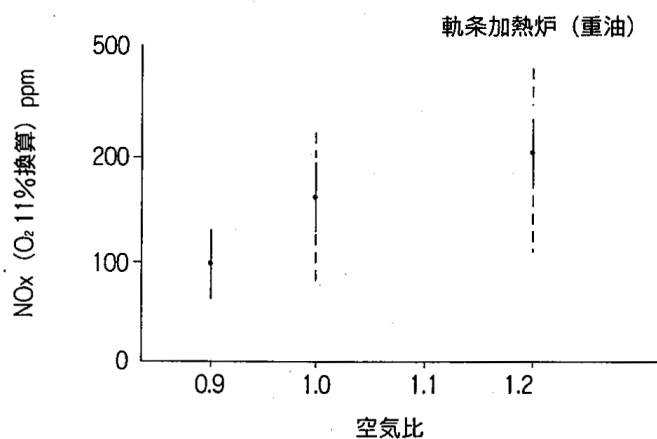


図 3.2-8 低空気比燃焼によるNOx低減効果例

このため、燃焼管理に自動制御システムを採用することが好ましく、自動制御を実施した例では、図 3.2-9に示すように排ガス中のO₂濃度を1%減ずることによってNOxは約10%減少した。このときの省エネルギー量はO₂ 1%当たり約5000Kcal/t-slabであった。

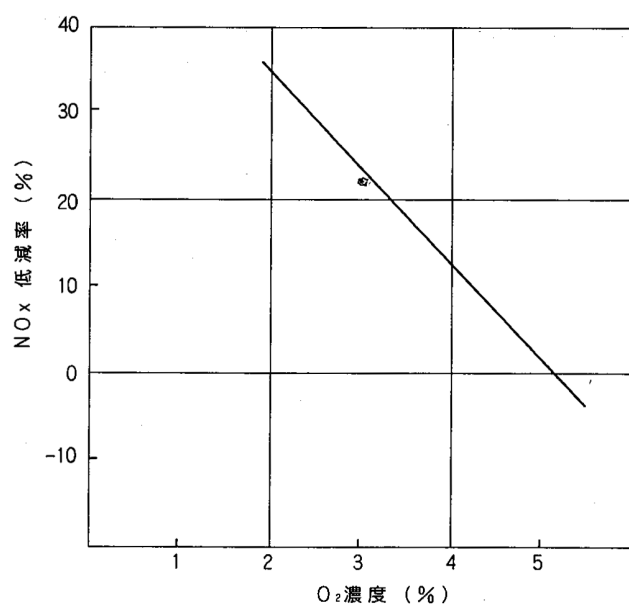


図 3.2-9 低酸素自動制御操作によるNOx低減効果例

(b) 多段燃焼法

燃焼用空気を二段もしくはそれ以上に分割し、一段目において供給する空気量を理論空気量の 80～90%程度に制限し、不足の空気は二段目以降に供給して完全燃焼させる方法である。これは、急激な燃焼反応を抑制して火炎温度の上昇と局部高温域の出現を防止するとともに O₂ 濃度の低下によって NO_x 発生を抑制するものである。

図 3.2-10に熱延加熱炉の例を示す。均熱帯の空気比を 1.1 から 0.9 に下げ、不足空気を他のゾーンに投入することにより、NO_x 濃度が約 20%低減した。

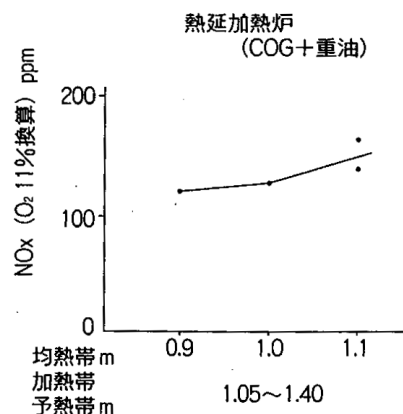


図 3.2-10 二段燃焼による NO_x 低減効果（例）

(c) 排ガス循環

燃焼排ガスの一部を燃焼用空気に混入し、その混合気体を燃焼用空気として使用する。排ガスで薄められた空気は通常の水素に比べて酸素濃度が低いため、燃料と酸素の反応が遅れ、火炎の最高温度が低くなるため、NO_x 濃度を低下できる。図 3.2-11に排ガス循環の実施例を示した。

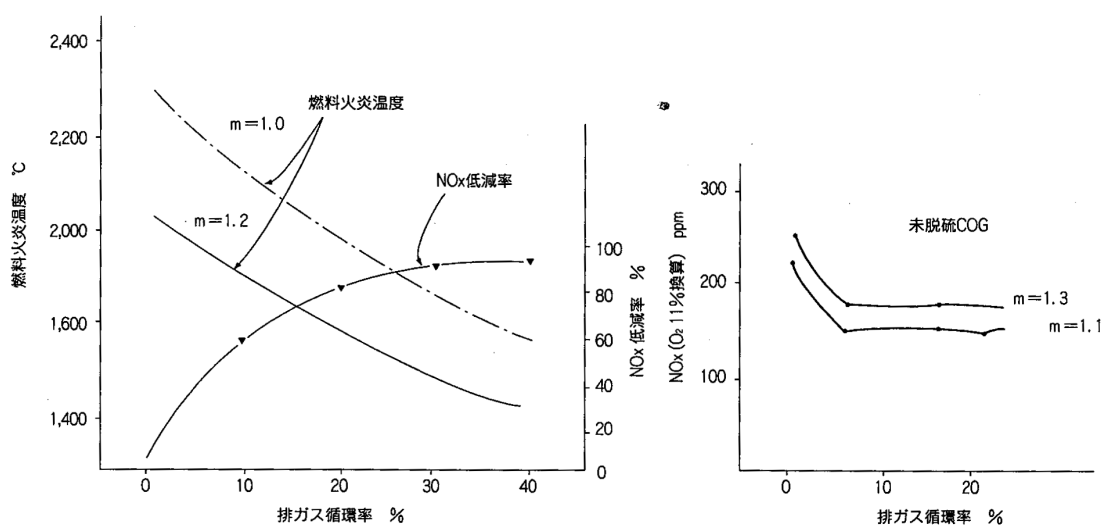


図 3.2-11 排ガス循環法による NOx 低減効果 (例)

(d) 水蒸気吹き込み又は水添加

燃焼火炎中に水又は水蒸気を吹き込むもので、その潜熱の利用及び熱容量の増大によって、発生熱量は同一でも火炎温度は低下し、NOx が抑制される。図 3.2-12に熱延加熱炉の例を示したが、LPG 燃焼の場合、水蒸気吹き込み量 0.3~0.4kg/104kcal で 25~30%の低減となった。

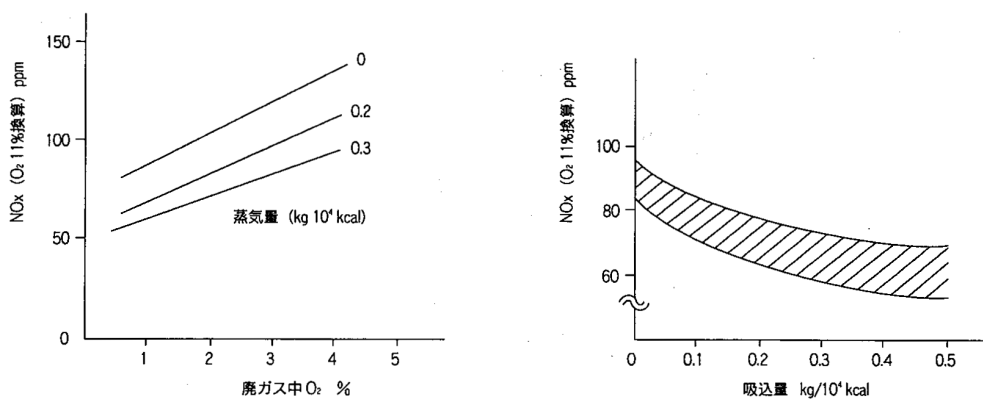


図 3.2-12 熱延加熱炉での水蒸気吹き込み効果 (例)

(e) 低 NOx バーナ

酸素濃度の低減、火炎温度の低下または高温域でのガス滞留時間の短縮などの低 NOx 対策の一つあるいはいくつかの組み合わせをバーナ機構に取り入れることによって NOx 低減を行うものである。

- ・バーナタイル広角化バーナ

バーナタイルを広角化することにより、タイル近傍の燃焼排ガスが火炎の運動エネルギーによってタイル内に巻き込まれ、それによって燃焼用空気の酸素分圧が下がるとともに火炎温度が低下し、NO_x 低減が計られる。図 3.2-13にバーナタイル広角化の原理、図 3.2-14にその NO_x 低減効果を示した。

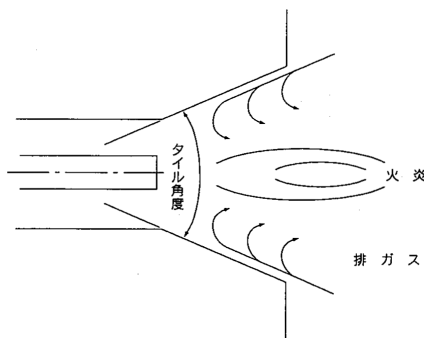


図 3.2-13 バーナタイル広角化の原理

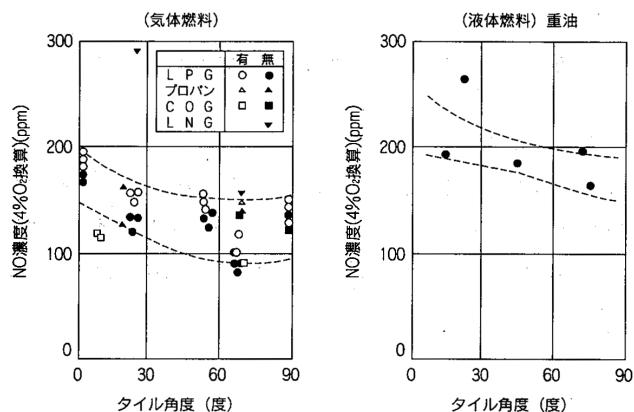


図 3.2-14 バーナタイル広角化による NO_x 低減効果（例）

- ・二段燃焼バーナ

バーナ内で二段燃焼を実施して NO_x 発生域での生成量の減少を図るとともに、ロングフレイムにして最高火炎温度を低下させるものである。図 3.2-15にバーナ形状、図 3.2-16に実施例を示した。

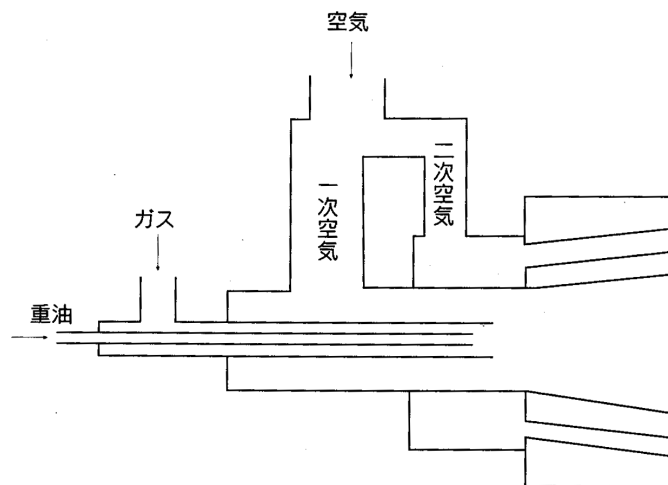


図 3.2-15 二段燃焼型バーナ

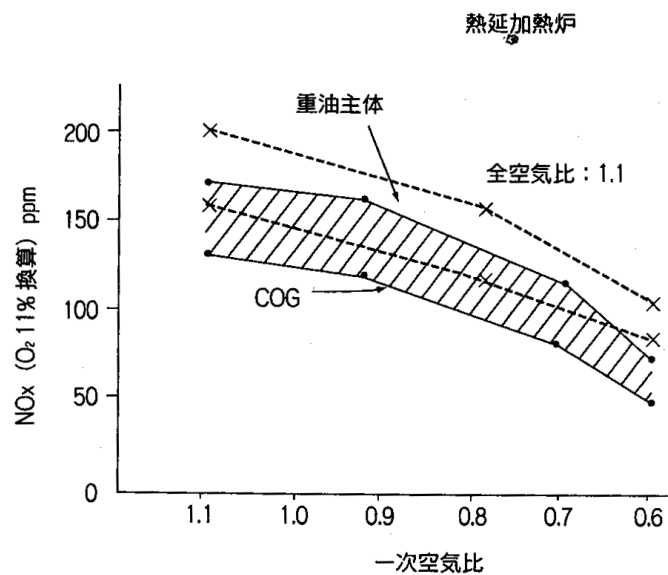


図 3.2-16 二段燃焼型バーナによる NOx 低減効果

・排ガス循環バーナ

図 3.2-17は燃焼ガス自己再循環型バーナを示したもので、燃焼用空気の運動エネルギーにより燃焼ガスを火炎中に巻き込ませ、火炎温度の低下を図るものである。図 3.2-18はその実施例である。

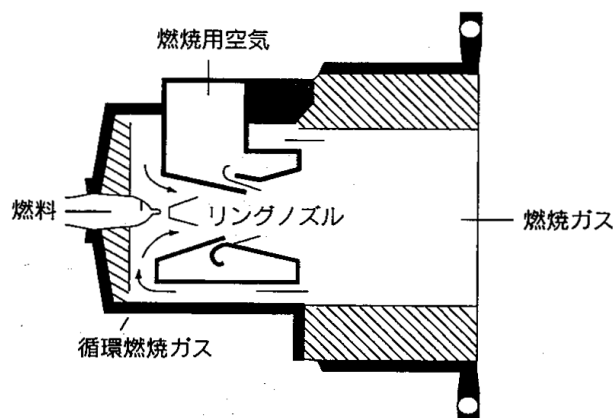


図 3.2-17 燃焼排ガス自己再循環型バーナ

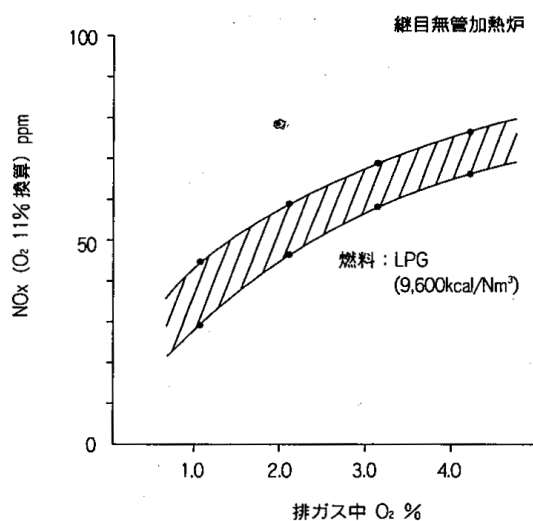
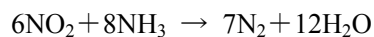
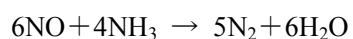


図 3.2-18 排ガス循環型バーナによる NOx 低減効果

(f) 排煙脱硝

燃料の燃焼により発生する NO_x の大部分は反応性の低い NO_x であるため、その除去は技術的にかなり難しい。各種の方法が研究開発されているが、最も進歩していると考えられる方法は、乾式法の NH₃ による選択接触還元法である。この方法はクリーンガス（ばいじんや SO_x の少ない排ガス）に対しては実用化の域に達しているが、ダーティガス特に焼結炉の排ガスについては、触媒の活性低下、触媒層の目詰まりなどまだ問題がある。

反応機構は次の通りである。



焼結排ガスに脱硝設備を設置した例として、図 3.2-19にそのフローシートを、表 3.2-4に設備仕様を示した。

排ガスは乾式電気集じん機で除じんされ、排煙脱硫装置で SO_x が除去された後、さらに湿式電気集じん機を通して除じんした後、昇温して排煙脱硝設備に入り脱硝される。排ガス中には 1% 程度の CO ガスを含むので、触媒を用いて CO 反応器で酸化し、酸化熱を昇温に利用している。脱硝率は 90% 以上である。

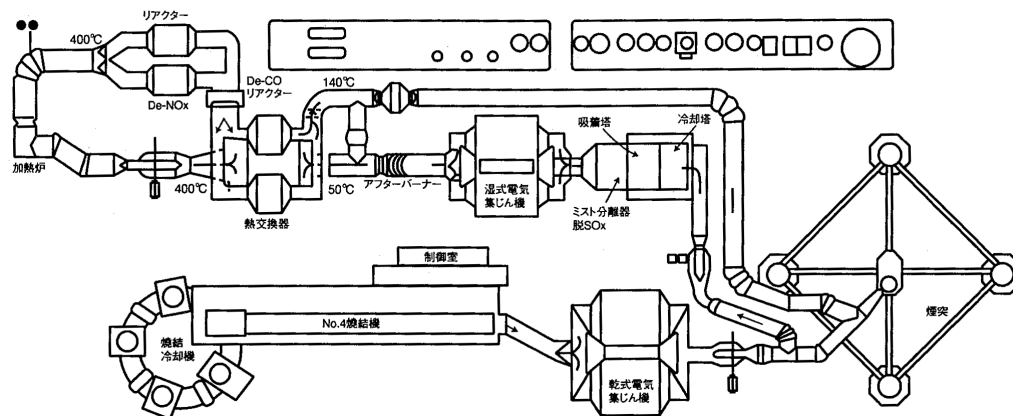


図 3.2-19 焼結工場排ガスの脱硫、脱硝設備フローシート例

表 3.2-4 焼結工場排ガスの脱硫、脱硝設備仕様例

焼 結	吸引面積	210m ²
	生産量	7000 t/日
脱SO _x 装置	型式	湿式 石灰石膏法
	処理量	650,000 Nm ³ /時
	脱SO _x 率	90% 以上
湿式電気集じん機	処理量	750,000 Nm ³ /時
熱交換器	型式	回転式
	処理量	375,000 Nm ³ /時 × 2
リアクター	型式	乾式 選択接触還元法
	処理量	375,000 Nm ³ /時 × 2
	脱NO _x 率	90% 以上
脱SO _x ブロワー	型式	翼形液体混合制御システム 410mmAq. 100℃で16,500m ³ /分
脱NO _x ブロワー	型式	Aerofoil, scherbius system 830mmAq. 319℃で 30,000m ³ /分
脱CO装置	型式	酸化式
	処理量	150,000 Nm ³ /時 × 4
	脱CO率	85% 以上

6) 窒素酸化物の生成と防止対策

空気を用いて燃料を燃焼するとき、空気中の N₂ と O₂ の反応および燃料中の窒素の分解・酸化などによって、燃焼ガス中に NO、NO₂などを生成する。これらの窒素酸化物は、光化学スモッグの原因物質の1つであり、その排出を防止することが必要である。

実際の燃焼装置では、窒素酸化物のうち NO が 95%以上であり、NO₂は 5%に満たない。化学平衡論からは、燃焼装置の火炎温度に相当する高温では、存在する窒素酸化物はほとんどすべてが NO となり、NO₂は少ないが、温度が下がるにしたがって平衡ガスはNO₂にかたよってくる。

NO の生成に影響を与える因子は極めて多く、燃焼温度、酸素濃度、燃焼方法の種類、燃料中の窒素分、ガスの拡散・混合状態などが複合的に作用するものと考えられるが、その主要なものは、燃焼温度と酸素濃度である。図 3.2-20に重油だきボイラの実験結果と NO の化学平衡値とを示したが、燃焼温度の高いほどまた酸素濃度の高いほど、排ガス中の NO 濃度は大きくなることがわかる。また、実験値は平衡値の 1/2 程度であった。

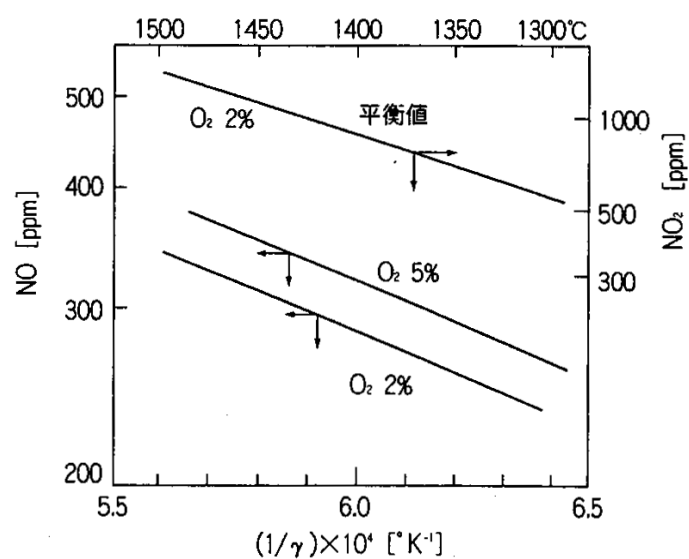


図 3.2-20 燃焼ガス中の NO_x に及ぼす温度、酸素濃度の影響

実用の装置から発生する排煙中の窒素酸化物の測定例を表 3.2-5に示した。

燃料装置からの窒素酸化物の防止方法には、燃焼条件の改変による方法と排煙処理によるものがある。

表 3.2-5 施設別 NO_x 測定例

施設名称	測定濃度範囲 (ppm)		測定回数
	最大～最小	平均	
ボイラ (液体燃料)	92～600	280	262
〃 (ガス燃料)	28～230	190	24
〃 (固体燃料)	270～1080	670	58
焼結炉	71～350	210	29
溶鉱炉 (液体燃料)	15～157	50	26
転炉	50～80	65	2
金属加熱炉	20～427	150	83
石油加熱炉	85～350	150	67
セメント焼成炉	140～1605	380	7
ガラス融解炉	310～1400	1030	7
乾燥炉	62	62	1
電気炉	20	20	1
硝酸製造施設	170～2000	800	6

3.2.2 製鉄所の排ガス測定技術

(1) 測定、監視に関する規則

環境管理業務を適正に運営していくには、自らが排出する汚染物質を定量的に把握することが不可欠であり、そのためには正確な環境測定が行われなければならない。また、地域全体の環境改善を図る場合や設備を新設する場合には、その対策を計画するにあたって、排出源が周辺環境に与える影響を定量的に評価することは有効であり、各種のシミュレーションが実施されている。

環境測定にあたっては、測定の目的、対象を十分理解しておくことが肝要である。目的が異なれば必要とするデータは異なり、また対象施設、対象物質を理解していなければ、正しいデータが得られなかったり、得られたデータの評価を誤ったりすることになりかねない。

例えば、規制値に適合しているかどうかの判定には、その指定測定法によらなければならない。集じん装置を計画する場合であれば、ダストの濃度だけでなく粒径分布も必要になろう。電気炉のようにきわめて変動の激しい施設を測定する場合には稼働状況をよく把握しておかなければ評価を誤ることになる。また、共存物質の影響が無視できないような測定分析もあろう。

環境測定では、測定値には必ず時間的空間的な変動があり、これへの対処が必要である。発生源を測定する場合には、対象施設の稼働状況を記録しておくことが不可欠であり、環境中での測定では、周囲の建物や地形、また気象の影響にも注意しなければならない。

計測機器の日常の保守、点検、管理も重要である。計器が適正に維持管理されていなければ、正確な測定値を得ることはできない。

シミュレーションは将来の予測を行うものであり、そのためには予測のベースとして、現在の環境濃度、汚染物質排出状況、濃度形成の影響する自然条件等、各種のデータが必要である。信頼性の高いシミュレーションを行うには、これらのデータを十分収集整理しておかなければならない。

1) 測定・監視の責務

①発生源の管理

事業者は大気汚染防止法により、ばい煙発生施設から排出するばい煙の質を測定し結果を3年間保存することが義務づけられている。これにより各事業者は各種測定機器を整備し、また、自社の人員により、あるいは社外の測定機関に依頼して自己監視を実施し、その結果を関係自治体に報告している。

一方、法律は行政側に、事業者から測定結果の報告を求め、また立ち入り検査をすることができる権限を与えている。これにより、行政は事業者のばい煙が定められた基準を満足しているか監視し、基準に適合しない場合には改善・使用停止を命ずることができる。

②一般環境の監視

行政は大気の汚染の状況を監視し、その結果を公表することが義務づけられている。行政側はその行政区域内各所に大気汚染測定所を設け、当該地域の大気の状態を把握し、行政施策を講

ずる基礎資料とするとともに、緊急時には排出源に排出削減を求める等の措置を講ずることができるようにしている。

日本全国の大意の測定点数は、1995 年度では二酸化硫黄は 1616 局、二酸化窒素は 1442 局、浮遊粒子状物質では 1498 局である。

事業者は一般環境の汚染状態を測定する義務はないが、製鉄所においては周辺環境への影響の程度を把握し、有効な環境改善対策に資することを目的として、独自に製鉄所構外の大気の測定を行っている。

2) 測定項目及び頻度

①測定項目

測定される物質・項目は排出源と環境中では多少の違いがある。排出源では排出規制、総量規制されている物質・項目を測定する必要がある、環境中では環境基準が定められた物質・項目が主に測定される。

i) 大気質

排出基準、環境基準が定められている物質は次の通りである。

表 3.2-6 大気の排出基準・環境基準に係る物質

	排出基準	環境基準
物質又は項目	ばいじん 硫黄酸化物 窒素酸化物 Cd及びその化合物 塩素、塩化水素 フッ素、フッ化水素、フッ化ケイ素 鉛及びその化合物	浮遊粒子状物質（浮遊粉じん） 二酸化硫黄（硫黄酸化物） 二酸化窒素（窒素酸化物） 一酸化炭素 光化学オキシダント

注：鉄鋼業に係るものは主としてばいじん、SO_x、NO_x である。

②測定頻度

測定項目と頻度に関しては、法によりばい煙発生施設の規模毎に表 3.2-7に示すとおりであるが、多くの工場は条例、協定により法に定められた頻度以上の測定を行っている。

表 3.2-7 大気汚染防止法で定める測定頻度

測定項目	煤煙発生施設の規模	測定頻度
ばいじん	排ガス量 40,000 N m ³ /h 以上	2 月に 1 回以上
	〃 〃 未満	1 年に 2 回以上
硫黄酸化物	硫黄酸化物量 10 N m ³ /h 以上 (特定工場設置)	常時
	〃 10 N m ³ /h 以上	2 月に 1 回以上
窒素酸化物	排ガス量 40,000 N m ³ /h 以上 (特定工場設置)	常時
	〃 40,000 N m ³ /h 以上	2 月に 1 回以上
	〃 〃 未満	1 年に 2 回以上
有害物質	〃 40,000 N m ³ /h 以上	2 月に 1 回以上
	〃 〃 未満	1 年に 2 回以上

(2) 製鐵所の自主測定、自主監視

製鐵所の環境管理部署では、大気、水質、廃棄物、騒音、緑化など全体を総括管理する専門組織を配置し、環境対策に万全を期している。

しかも、SO_x、NO_x などの主要汚染物質の管理は、自動計測（90%以上）と計算機処理による集中管理体制を整えるとともに、各地方自治体へもデータ送信（モニタリング）を実施している。

ただし、環境管理の基本は従業員一人一人の自覚と汚染物発生部署の自主管理にあるため、製鐵所ではこれらを基準化して管理標準として定め、各自の業務遂行に役立てている。

これらの業務を効率的に遂行するため各製鐵所では環境管理部署にそれぞれの役割を課した班またはチームを作り、その下にそれぞれの担当を置いている。その担当は内部的には日常の環境測定と管理、外部的には自治体への対応業務を受け持っている。

(3) 測定技術

1) 窒素酸化物 JIS B7982

①発生源

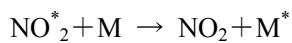
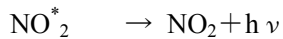
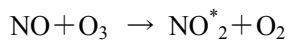
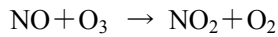
JIS では排ガス中の窒素酸化物自動計測器として、4 方式が規定されている。このうち赤外線吸収、紫外線吸収、定電位電解の 3 方式は硫黄酸化物と同原理である。

(a) 化学発光法

i) 測定原理

化学発光とは、化学反応仮定で励起された反応物質が、基底状態に戻る際に発光する現象で、反応する物質の濃度が希薄な場合は、発光強度は物質の濃度に比例する。

NO と O₃ との反応により NO₂ が生成する際に一部が励起され、これが基底状態に遷移する時に放射する近赤外光を測定し、NO 濃度を求める。



ii) 測定器の構造

反応槽に試料ガスと O₃ を導入し、反応に伴う発光光度を検出する。試料ガス中の NO₂ は、コンバーター中で熱解離により NO に還元し、O₃ はオゾン発生器から供給する。化学発光法は広い範囲で直線性があり、干渉成分が少なく感度が高い等の特長を有し、数多く使われている。

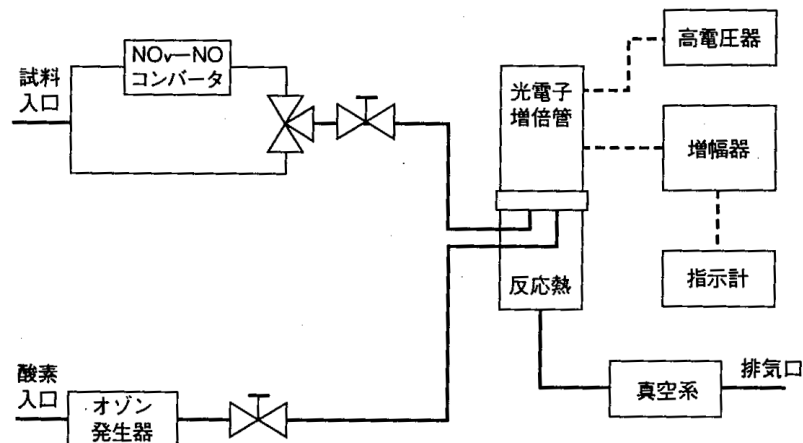


図 3.2-21 化学発光分析計の構成例

iii) 測定精度

測定範囲は、化学発光法 0～25…0～1000ppm、紫外線吸収法及び赤外線吸収法 0～50…0～1000ppm、定電位電解法 0～100…0～1000ppm を備え、指示誤差は F.S. の ±5% 以内とされている。

(b) 化学発光法

i) 測定原理

①発生源 (a) 化学発光法と同じ

i) 化学発光法と同じ

ii) 測定器の構造

試料大気中の NO と O₃ の反応によって生じる化学発光強度が NO と比例関係にあることを利用した測定法である。NO₂ を測定する場合は、試料大気をコンバータに通して測定した NO_x (NO + NO₂) 濃度からコンバータを通さない場合の測定値を差し引いて求める。

化学発光法分析計は、流路切替方式、光路切替方式、二流路二光路方式の 3 方式がある。

・流路切替方式

コンバータを経由する流路及び経由しない流路を切替弁によって反応槽に接続し、各流路からの試料が交互に一つの検出器と組み合わされた反応槽に流入する方式。

(a) 流路切替方式

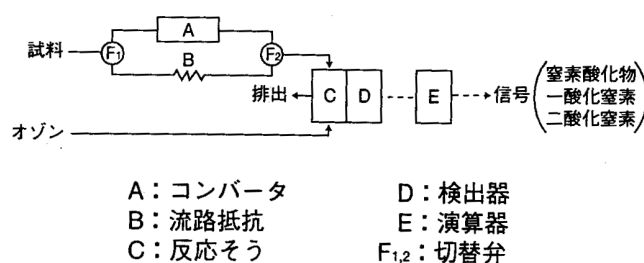


図 3.2-22 化学発光法分析計の構成 (一例) / 流路切替方式

・光路切替方式

コンバータを経由する流路及び経由しない流道をそれぞれ接近して配置された反応槽に接続し、それぞれの化学発光をチョッパによって交互に一つの検出器に入れる方式。

(b) 光路切替方式

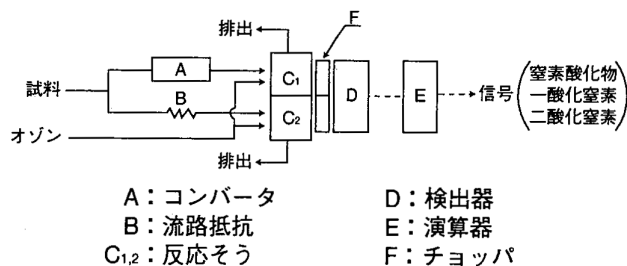


図 3.2-23 化学発光法分析計の構成 (一例) / 光路切替方式

・二流路二光路方式

コンバータを経由する流路及び経由しない流路がそれぞれ検出器と組み合わされた反応槽に接続される方式。

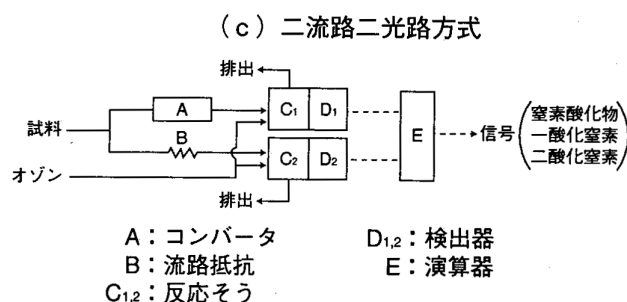


図 3.2-24 化学発光法分析計の構成（一例）／二流路二光路方式

iii) 測定精度

- ・測定範囲 0～0.1、0～0.2、0～0.5、0～1、0～2、0～5、0～10ppm の全部又は一部の測定段階を含み、切替によって多段階の測定が可能とする。
- ・再現性は各測定レンジ毎に F.S.の±2%以内とする。
- ・指示誤差は各測定レンジ毎に F.S.の±4%以内とする。

②一般環境 JIS B7952

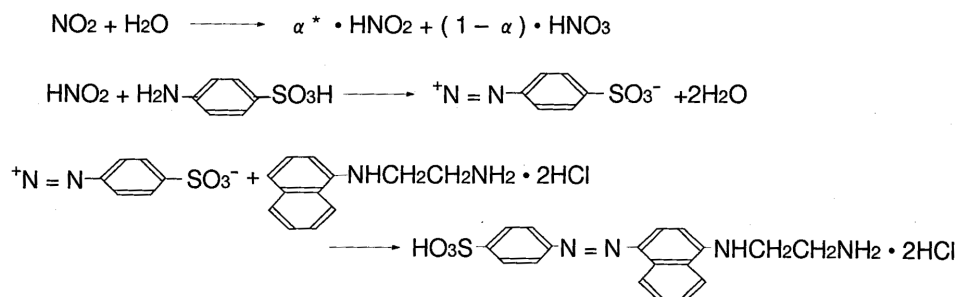
JIS では大気中の窒素酸化物自動計測器として、吸光光度法と化学発光法が規定されているが、日本では環境基準の測定法として吸光光度法が採用されている。

(a) 吸光光度法

i) 測定原理

NO₂ とザルツマン試薬との反応によってアゾ染料が生成し、吸収液の吸光度が変化する。濃度と吸光度とが Lambert-Beer の法則に従うことにより、NO₂ 濃度を求める。

ザルツマン試薬は、スルファニル酸、氷酢酸、N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン二塩酸塩の混合溶液で NO₂ との反応は次のとおりである。



α は HNO₂ の生成比率でザルツマン (Saltzman) 係数といい、0.72 が用いられる。

ii) 測定器の構造

吸収液の一定量に、一定流量の試料大気を一定時間通して、NO₂ を吸収させ、吸収液の吸光

度を測定する。NO は硫酸酸性 KMnO_4 溶液で NO_2 に酸化して測定する。

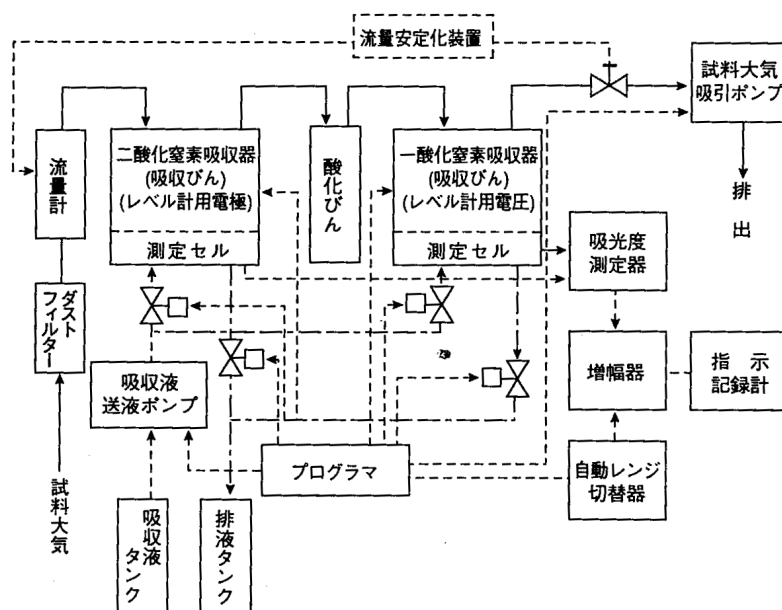


図 3.2-25 吸光光度法計測器の構成例

iii) 測定精度

測定範囲は吸光光度法 $0 \sim 0.1 \cdots 0 \sim 1 \text{ ppm}$ 、化学発光法 $0 \sim 0.1 \cdots 0 \sim 10 \text{ ppm}$ を備え、指示誤差は F.S. の $\pm 4\%$ 以内、連続形での $\pm 4\%$ 以内とされている。

2) テレメータシステム

① テレメータシステムの概要

テレメータシステム製鐵所内の各ばい煙発生施設の燃料使用量、排出する SO_x NO_x の濃度、排ガス量、あるいは各排水口における COD 濃度、排水量等を自動計測器で測定し、通信システムを利用してセンターに集計し、各汚染物質の排出状況やそれらの総量を各時間毎に把握して管理するもので、大気、水質の総量規制地域等にあつては、都道府県や市の監視センターへ送信している。

②テレメータシステムの例

i) 事務所内テレメータシステム

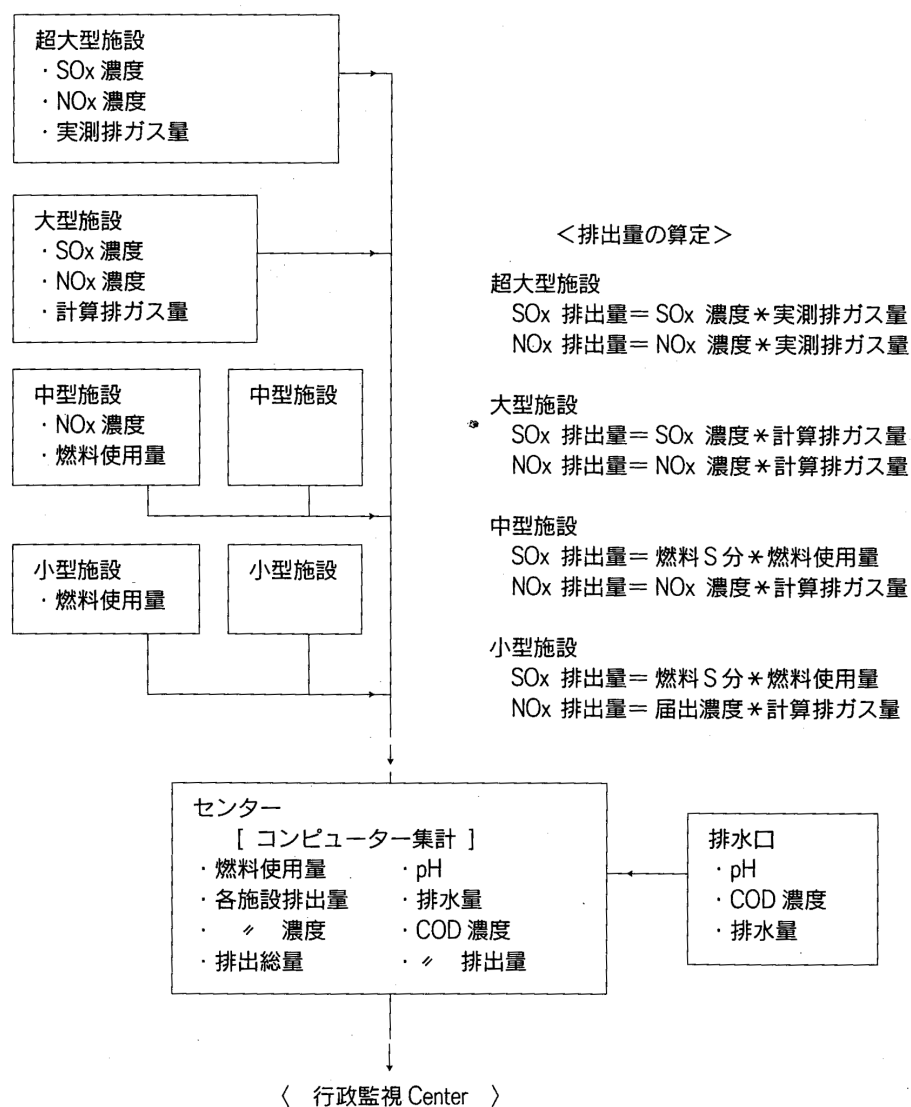


図 3.2-26 事業所内テレメータシステム例

ii) 自治体のテレメータ監視システム

各自治体は環境測定局より環境データを受信、集約し、発生源より汚染物質排出量の情報を受けて、環境の状況を監視するとともに、高濃度時には排出量削減等の要請措置を講じられるようテレメータシステムを設けている。

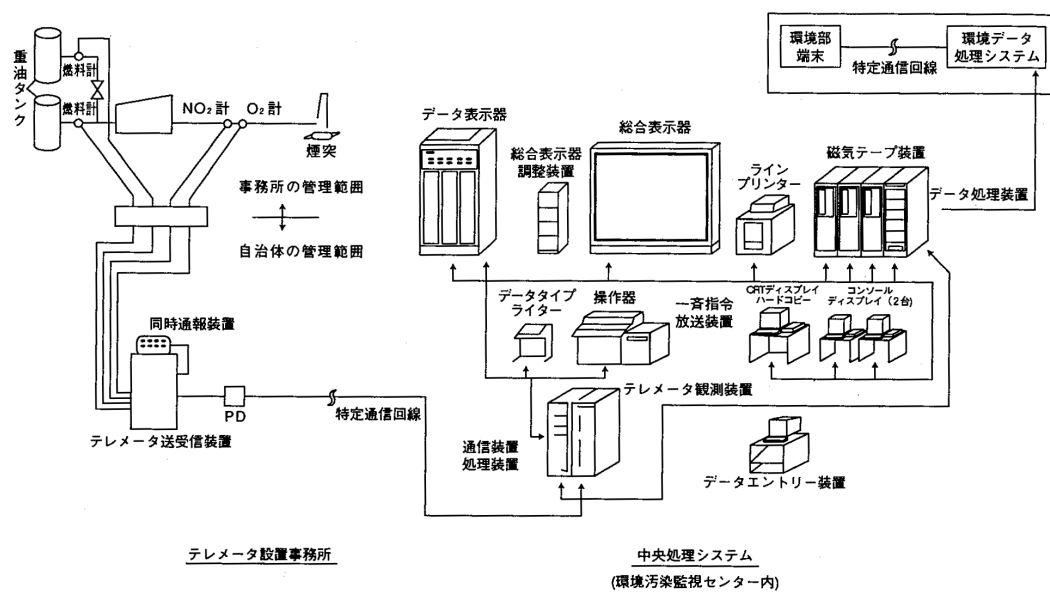


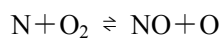
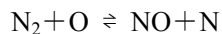
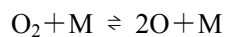
図 3.2-27 自治体のテレメータ監視システム例

3.3 セメント業における NO_x 排出対策技術・運転管理技術

3.3.1 窒素酸化物防止技術

NO_x には、燃焼に際して燃料中の窒素分に由来して生ずる Fuel NO_x と空気中の窒素と酸素が高温反応によって生成する Thermal NO_x とがある。セメント工場のような高温雰囲気下で物を製造する工場で発生する NO_x は大部分が Thermal NO_x と考えられる。

Thermal NO_x の生成については、Zeldovich 反応機構が一般に認められている。



ただし、M；第三物質

一方、燃料に対して O₂ の割合が小さくなるときは、火炎中での OH 濃度が高くなり、次式で示される反応が重要であるとも言われている。

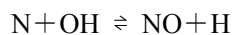
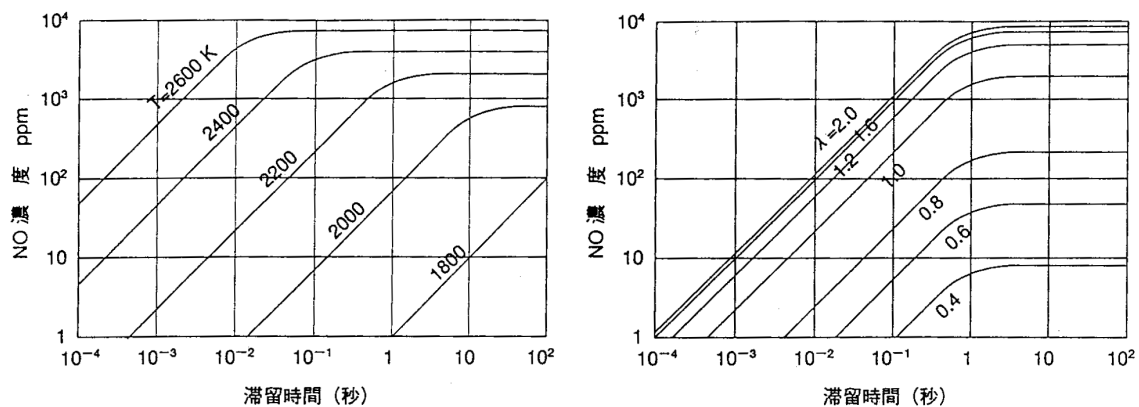


図 3.3-1～図 3.3-2 に燃焼温度、酸素濃度、高温域での滞留時間と NO_x 濃度との関係を示した。

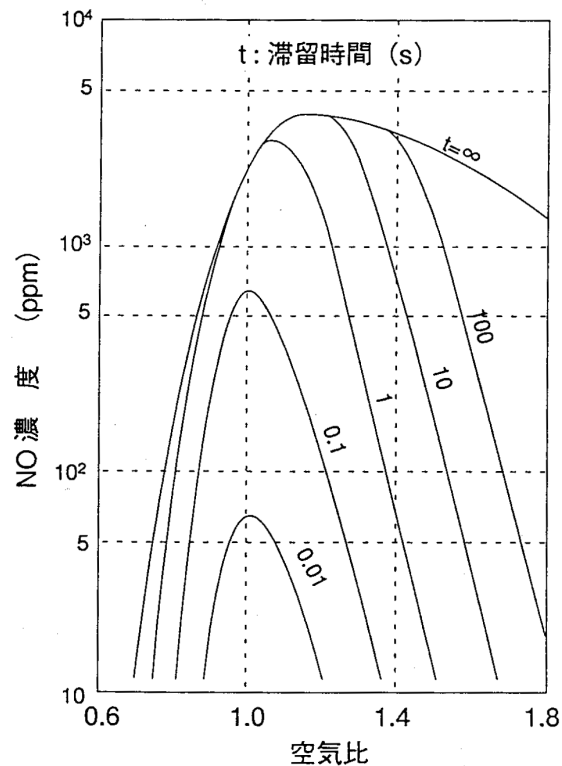


出典：公害防止機器設備機材事典・公害防止機器設備機材事典編集委員会（両図とも）

（温度の影響）空気比 1.0

（空気比の影響）温度：2,200° K

図 3.3-1 NO 生成量と滞留時間の関係 図 3.3-2 NO 生成量と滞留時間の関係



出典：公害防止機器設備機材事典・公害防止機器設備機材事典編集委員会

図 3.3-3 理論燃焼温度における滞留時間と NOx 生成量

これらの図から次の事が言える。

- ・ 燃焼温度が高い
- ・ 燃焼域での酸素濃度が高い
- ・ 高温域での燃焼ガスの滞留時間が長いほど Thermal NOx の発生量が多くなる。

以上の事から、セメント工場では NOx 抑制対策として、次の様な項目が実施されている。

- ・ 燃焼域での酸素濃度を出来るだけ低くするための低空気比運転
- ・ 燃焼室の熱負荷を下げるために NSP 方式の採用
- ・ 燃焼温度を調節するための、石炭、原料フィード量の調整

NOx 排出防止管理として、キルン運転中、紫外線吸収法によりキルン排ガス中の NOx 濃度を連続測定し、これを焼成制御室にて連続記録、監視している。更に、この実値より酸素濃度 10% 換算の NOx 濃度を求め、瞬間値、1 時間平均値及び 24 時間平均値を連続記録し、排出基準及び総量規制値を常に満足する排出量となるよう、運転管理を行っている。

・ NOx 排出の低減

セメントロータリーキルンから発生する NOx の大部分は高温の条件下で発生する Thermal

NOx であるので、排出削減のためには NOx が高温下で生成するのを防止することがキポイントとなる。設備的には NSP キルンの採用が最も効果的であるが、運転面からの要点は以下の 2 点である。

- 1) 燃料の焚き過ぎにより焼成帯が必要以上に高温になるのを防止する。
- 2) 極端なロングフレイムにしない。一般的にロングフレイムにすると焼成帯の長さが長くなり、それだけガスが高温の状態に保たれる時間が長くなるのでより多くの NOx が生成される。またこのような状態では一般的に焼成帯における酸素濃度が高いことが多いのでこれも NOx を生成し易い状況を作っている。

3.3.2 セメント工場の監視・測定

(1) セメント工場の監視システム

1) セメント工場の総合集中監視システムの例

各種の公害自動計測機器から得られた、各々の測定データは生産工程における種々のデータと併せて収集され、総合集中監視システムによりさらに一層の公害防止対策に有効となる。セメント工場における総合集中監視システムの例を図 3.3-4 に示す。

中央操作室ではコンピューターを介在して、総合的なデータ収集、解析、評価を行い、CRT ディスプレイ装置をマンマシンインターフェースとしてオペレーターに常時、情報を提供し、公害防止管理に役立てている。併せて、モニター画面による煙突の肉眼監視も確実に重要な方法である。

また、異常データが発生した際の迅速な対応・運転操作を図るため、警報装置設定値のセットも重要である。これにより異常時には、各種、モニター値をチェックし、原因を推定・確認しつつ、荷電状況チェックや電気集じん機入りガスの調湿・原料フィード量ダウン、キルン焼成燃料の焚き量ダウン、などコントロールし、適切な処置を図る事になる。

さらに、工場が立地する地方自治体とは公害防止協定を締結していることも多く、オンラインまたは報告書の形で測定データを必要に応じて提出している。

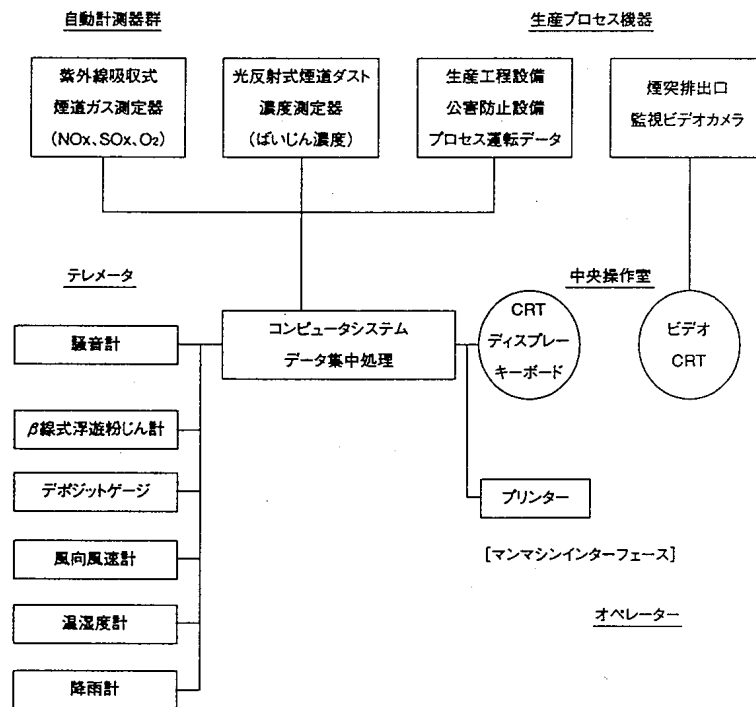
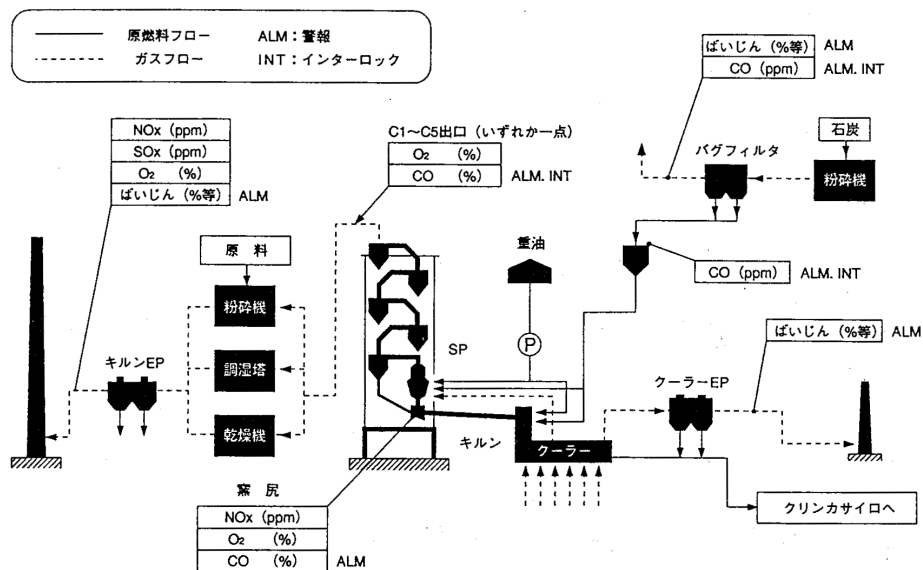


図 3.3-4 セメント工場における総合集中監視システムの例

(2) 分析技術

現在、日本のセメント工場では、環境・安全監視のために、製造工程におけるガス成分を連続して分析、測定している。この連続分析、測定設備の例を図 3.3-5に示す。



(出典 宇部興産株式会社資料) (温度、圧力、流量を除く)

図 3.3-5 セメント工場における環境・安全監視のための連続分析・測定設備例

また、工場に設置されている計器の役割については、表 3.3-1に示すとおりである。

表 3.3-1 ガス測定計器の役割

項目	測定箇所	目的・内容
NOx	キルンEP出口	日本の大気汚染防止法上、連続監視、記録、保管が義務づけられている。 (規制値等はO ₂ =10%換算値で表示)
	窯尻	Fuel NOx は燃料中のN分と雰囲気による転換率で発生量が決まるが、Thermal NOxの方は1,400℃を超えた辺りから急激に上昇する。従って、キルン内の燃焼状態の監視のためのパラメーターとして活用する事も可能であり、焼点温度以上の信頼性で運転の指標にしている工場もある。
SOx	キルンEP出口	日本の大気汚染防止法上、連続監視、記録、保管が義務づけられている。 (規制値等はO ₂ =10%換算値で表示) 但し、SP、NSPキルンの場合、SP部が脱硫装置として機能するため、10ppm以下で全く問題とならない。
O ₂	キルンEP出口	日本の大気汚染防止法上、NOxとSOxのO ₂ =10%換算値を算出するために、連続監視、記録、保管が義務づけられているが、SP以降のリーク管理にも利用する。
	SP出口	キルン+SP 全体の燃焼管理、リーク管理用として利用する。
	窯尻	キルンの燃焼管理、リーク管理用として利用する。
CO	SP出口	キルン+SP 全体の燃焼管理用で、キルンEPでの爆発を防止するため、警報(一次、二次設定値超)とインターロック機能(二次設定値超×経過時間→燃料停止 等)を持つ。
	窯尻	キルンの燃焼管理用だが、SP出口同様、警報やインターロック機能を持たせているところもある。
	石炭ミルBF出口	ミルやバックフィルタ内での微粉炭着火は、推積粉の自然着火による燐りから始まる場合が多く、温度変化に至る前の状態で検知する。
	微粉炭タンク内	微粉炭タンク内の微粉炭着火検知用。
ばいじん	キルンEP出口	EP性能の常時監視を目的とし、度や％で表示される装置の場合は、定期的な実機測定結果と照らし合わせた設定値で管理する。
	クーラーEP出口	同上
	石炭ミルBF出口	微粉炭の飛散は色的に原料、製品よりも被害が大きい事も踏まえ、濾布破損等のバッグフィルタ性能異常の常時監視に使用。

セメントプラントにおける各測定点は、熱、振動、ダスト等により、分析計などの精密機器にとっては極めて過酷な環境といえる。

したがって、ノーメンテナンスといった装置はありえず、サンプリング装置の定期的な点検・保守はもちろんのこと、分析装置については、これに加えて、精度の確認・校正が必要であり、専門的な保全要員の育成・確保は不可欠である。

1) 排ガス中の窒素酸化物の連続分析法(自動計測器)

排ガス中の一酸化窒素、二酸化窒素又は窒素酸化物(NO+NO₂)濃度を連続的に測定するための自動計測器で、JIS B 7982“排ガス中の窒素酸化物自動計測器”に規定されたものである。ただし、自動車排気ガス用には適用しない。

①用語の意味

オゾン源ガス：オゾンを発生させるための酸素又は酸素を含むガス（乾燥空気、ア

ルゴン希釈した酸素など）。

他の用語は硫黄酸化物と共通である。

②計測器の種類

計測器の種類、測定範囲及び測定対象成分を表 3.3-2に示す。応答時間はすべて 4 分以内である。

表 3.3-2 測定範囲及び測定対象成分

原理別種類	測定範囲 (ppm)	測定対象物質	
化学発光方式	0~20 } 0~2000	NO NO _x (NO ₂ はNOに還元)	
赤外線吸収方式	0~20 } 0~2000	NO NO _x (NO ₂ はNOに還元)	
紫外線吸収方式	0~50 } 0~2000	分散形	NO NO ₂ NO _x (NO+NO ₂)
		非分散形	NO ₂ NO _x (NOはNO ₂ に酸化)
定電位電解方式	0~100 } 0~2000	NO ₂ NO _x (NO ₂ はNOに還元)	

出典：公害防止の技術と法規 大気編

③計測器の性能

- コンバーターの効率：二酸化炭素と一酸化炭素について、その一方を他方に変換する場合の効率は 90%以上（試験方法は附属書で規定する）。
- コンバーターのアンモニア変換率：コンバーターにアンモニアを導入したとき、指示値アンモニア濃度の 5%以内。
- 他の項目については硫黄酸化物と共通である。

④試料採取部

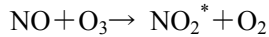
窒素酸化物の場合には除湿器（C）の前部又は吸引ポンプ（P）のいずれかにコンバーターを設置する。

⑤窒素酸化物の分析方法

【化学発光方式】

i)概 要

一酸化窒素とオゾンとの反応による二酸化窒素の生成過程において生じる化学発光のうち 590～875nm 付近における波長領域を利用するもので、その発光強度は試料ガス中の NO 濃度に比例する。



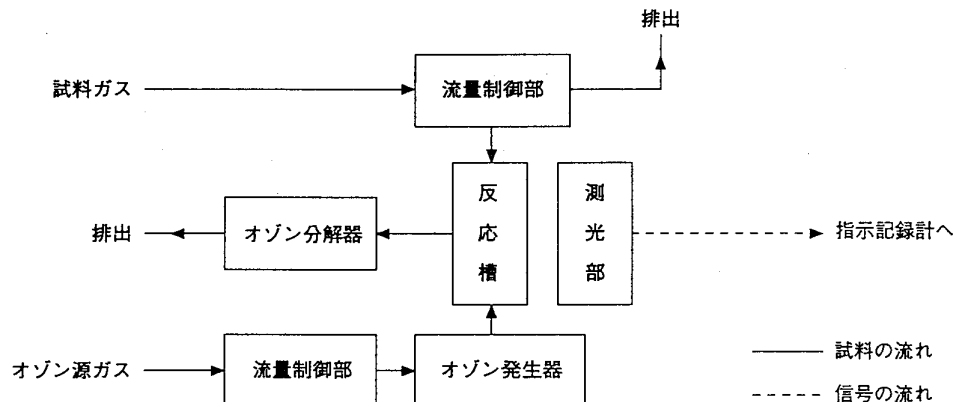
上式のように NO が NO₂ になるとき、その一部（約 10%）は励起状態にあり、これが基底状態に移るとき過剰のエネルギーを光として放出する。この光を光電子増倍管で電流に変換して NO 濃度を求める方法である。

本法の特徴は、0～数%の濃度にわたって直線関係が存在しているので、低濃度から高濃度まで任意のレンジに電氣的切換えが可能である。検出感度が高い、干渉成分の影響が比較的小さい、応答速度が速い、などがある。

ii) 共存ガスの影響

燃焼排ガス中に共存する成分には、オゾンと反応して化学発光を生じるものはほかにはない。ただし、CO₂ は励起エネルギーを奪う性質（クエンチング現象）があるので負の誤差を与える。

その対策には、反応槽内を減圧して NO₂ と CO₂ 分子との衝突確率を少なくするか、試料ガスを希釈して CO₂ 濃度を下げる方法などがとられる。



出典：公害防止の技術と法規 大気編

図 3.3-6 化学発光分析計の構成（一例）

iii) 分析装置

図 3.3-6 に示すように、流量制御部（抵抗管、圧力調節器、ニードル弁、フロート形面積流量計、圧力計など）、反応槽（減圧形及び常圧形がある）、検出器（光電子増倍管）、オゾン発生器（無声放電、紫外線照射などによって 0.3～3% 程度のオゾンを発生させる。）などで構成する。別にオゾン分解器を付属させ、反応槽から排出される排気中のオゾンを接触熱分解などで酸素に分解する必要がある。

NO_x として測定する場合は、還元形コンバーターにより NO₂ を NO にして含量を求める。

iv) 操作

計測器の各部を点検し、オゾン発生装置にオゾン源ガスを送入する。その後、各部の電源を入れて安定を待つ。ゼロガス及びスパンガスを 3 回程度交互に流して指示を調整する。校正が終了したら試料ガスを導入して測定を始める。

【赤外線吸収方式】

一酸化窒素の赤外領域 5.3μm 付近 (5300nm) における光吸収を利用し、試料ガス中の NO 濃度を非分散形赤外線分析計を用いて測定する方法である。

NO_x として測定する場合は、還元形コンバーターにより NO₂ を NO にして含量を求める。

この方式は、SO₂ と同様に排ガス中 H₂O と CO₂ の影響があるので、低濃度の測定には補償形検出器を備えた分析計の使用が望ましい。

その他の事項は SO₂ の赤外線吸収方式と同じである。

【紫外線吸収方式】

i) 概要

一酸化窒素の紫外領域 (195~225nm 付近) 及び二酸化窒素の紫外領域 (350~450nm 付近) における紫外線の吸収量の変化を光電的に測定し、試料ガス中の NO 又は NO₂ の濃度を連続的に求める。

ii) 共存ガスの影響

NO₂ には重なる成分はないが、NO の吸収領域は NO₂ 及び SO₂ の一部と重なるので対策が必要である。SO₂ と同様に多成分演算方式によるか、NO を酸化して NO₂ として測定する方法がある。

iii) 分析装置

紫外線吸収分析計には、分散形 (多成分演算形) と非分散形 (オゾン酸化熱分解形) の 2 種類がある。光源などは SO₂ と同様である。

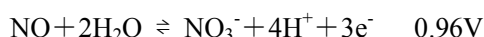
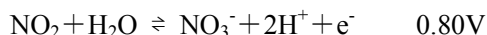
- a. 分散形 (多成分演算形) : NO₂ の吸収に利用する 195~230nm 付近は NO₂ と重なる。SO₂ の場合と同様にそれぞれの吸光係数を求め、演算によって NO 濃度を求める。NO₂ の 350~450nm 付近は重なるものがないので、そのまま測定できるが、燃焼排ガス中にはわずかしこ存在せず、吸着損失などによって正確な定量は難しい場合が多い。
- b. 非分散形 (オゾン酸化熱分解形) : 試料ガスに過剰のオゾンを加えて NO 及び NO₂ を酸化して五酸化二窒素 (N₂O₅) とし、これを熱分解炉 (300~400℃) で NO₂ に還元して測定する方式である。非分散形では光学フィルターによって NO₂ の吸収波長である 350~450nm の光を得ることになる。

その他の事項は SO₂ の場合と同じである。

【定電位電解方式】

試料ガスをガス透過性隔膜を通して電解槽に導き、電解液中に拡散吸収された NO 及び NO₂ を所定の酸化電位で定電位電解し、その電解電流から NO 及び NO₂ 濃度を求める。NO₂ 及び NO₂ の酸化反応とそれぞれ固有の酸化電位を次に示す。

酸化電位



O₂ は 2.07V の酸化電位を持つが、NO_x より高電位で妨害しない。N₂、O₂ などは電気化学的に不活性で影響はない。SO₂ は 0.17V と、NO_x より低いので妨害となる。したがって、アルカリ溶液あるいは過酸化水素水を吸収液としたスクラバーを設け除去する。

その際 NO₂ の溶解損失はまぬがれない。また、NO_x 中の NO₂ 濃度の比率が高い場合（約 5% 以上）はゼロ点への戻りが悪くなるので、コンバーターを設け NO₂ を NO に還元して NO_x として測定するのが望ましい。他の影響がなくなることが確認されている。

窒素酸化物分析の場合の電解液は、約 2 規定 (N) の硫酸溶液を用いる。

その他の事項は SO₂ の場合と同じである。

⑥ 付属装置

i) コンバーター

NO₂ を NO に還元するものと、NO を NO₂ に酸化する 2 種類のタイプがある。いずれも変換効率は 90% 以上でなければならない。

ii) その他

リニアライザー、自動校正器、平均値演算器は SO₂ の場合と同様に必要に応じて付加する。

(3) セメント工場における大気汚染問題解決のための方策案

1) 維持管理による解決方策

① 大気汚染防止測定機器の設置と維持管理について

恒常的な環境管理の為には、設備の連続的な状態監視・把握が重要となる。セメントプラントにおける各測定点は、熱・振動・ダストなどにより、極めて過酷な環境下にあるため、メンテナンスの不要なガス分析計・ダスト濃度計はあり得ない。

すなわち、各種の測定機器には、ダスト付着による汚れやガスからの凝縮物質による吸引ポンプ・フィルターの詰まり・光学部の汚れ・配管系へのドレーンや空気の混入など正常な測定を阻害する要因があり、特にガスサンプリングシステムのトラブルが多いので注意を要する。

また、計器は必ずしもプロセスの正しい値を示していない場合もあるので、異常値を示した

場合には当該計器を点検調整するとともに、複数の計器とにらみ合わせて総合的に判断を下す必要がある。

これらの意味からも専門の保全員の確保・育成により、装置の定期的な点検保守管理体制を継続していく事が必要となるのは言うまでもない。

表 3.3-3 電気係による大気汚染監視機器の定期的な点検保守パトロールの例

測定項目	測定場所	測定方式	点検保守周期
ばいじん(ダスト)濃度	EP出口(原料、クーラー)	光散乱方式	週1回点検調整
NOx, SOx	EP出口(原料)、SP出口、窯尻	紫外線吸収方式	サンプリング系統は週1回点検 全体点検調整は月一回
CO	EP出口(原料)、SP出口、窯尻	赤外線吸収方式	月1回点検調整
O ₂	EP出口(原料)、SP出口、窯尻	磁気式	月1回実測比較調整

注) その他にオペレーター等による臨時の点検要請がある。

これらの計測値は図 3.3-4に示すように、コンピューターシステムにより、総合集中監視がなされ、オペレーターに常時情報が提供され、例えば EP のダスト濃度が上昇した場合の排ガスの温度変化や荷電状況の変化を瞬間値やトレンド値で読み取り、適切な対処をする事が出来る。これらと、異常値の警報設定やモニター画面による煙突監視と併せて大気汚染防止管理を確実なものにしている。

更にこれらの情報は公害防止のみならず、燃焼管理にも役立てる事が出来、温度計・圧力計・風量などの計測値とも併用して、適正で円滑な安定運転による燃料費用や電力費用といったコスト低減にも寄与することになる。

・CO や NOx 値：バーナの燃焼状態の確認・燃料使用量の加減・一次空気量調整によりバーナフレームの形状を前焼きや奥焼きに調整する、

・O₂ 値：適正空気量制御・エアリーク箇所の発見など、焼成状態の影響によるセメントの色や F—CaO・強度等、品質の維持・チェックにも役立てる事が出来る。

定期的な点検保守パトロールの際のチェックシートの例を表 3.3-4～表 3.3-5に示す。

表 3.3-4 チェックシート（原料 EP : O₂、NO_x 計）

課 長	課 代	係 長	班 長

原料EP : O₂、NO_x計週点検表

実施日 年 月 日 天候

点検者

計器名	点 検 項 目		1 EP	2 EP	3 EP	4 EP	5 EP	6 EP
O ₂ 計	O ₂ % チェック・ガス							
	フ ィ ル タ ー							
	ガ ス 流 量							
	ドレンポットの水位							
NOx 計	二次エアーフィルター							
	除 湿 器 作 動							
	ガ ス 流 量							
	零 点	NO ₂						
		SO ₂						
		NO						
	ス パ ン	NO						
		SO ₂						
	光電子増倍管	PM1						
		PM2						
		PM3						
	ヒ ー タ ー	温度						
		石英管						
		チューブ						
備 考								

(出典：三菱マテリアル株式会社)

表 3.3-5 チェックシート（焼成：O₂、NO_x、CO 計）

課 長	課 代	係 長	班 長

焼成：O₂、NO_x、CO計週点検表

実施日 年 月 日

点検者

計器名	点 検 項 目	1 K	2 K	3 K	4 K	5 K
O ₂ 計	O ₂ % 指 示 チェック					
	総 流 量 フィルター					
	ガ ス 流 量					
	ドレンポットの水位					
NO _x 計	二 次 フィルター					
	除 湿 器 作 動					
	ガ ス 流 量					
	零 点	NO ₂				
		SO ₂				
		NO				
	ス パ ン	NO				
		SO ₂				
	光電子増倍管	PM1				
		PM2				
		PM3				
	ヒ ー タ ー	温度				
		石英管				
		チューブ				
CO計	零 点					
	ス パ ン					
	ガ ス 流 量					
	ペーパーフィルター					
O ₂ 実施比較	実 測 値					
	指 示 例					
備 考						

（出典：三菱マテリアル株式会社）

3.4 ガラス製造業における NOx 排出対策技術・運転管理技術

3.4.1 ガラス製造業における NOx 対策設備の設計

ガラス溶解炉では高温加熱を必要とするため、高濃度の NOx が発生する。NOx の発生を抑制する方法には、N 分の少ない原燃料への転換のほかに、燃焼方式の改善による方法が実用化されている。その原理は、①低酸素燃焼、②高温域滞留時間の減少、③火炎温度の低下などで、これらを単独または組み合わせた方法が採用されている。燃焼方式改善方法には、①二段燃焼、②排ガス循環燃焼、③濃淡燃焼、④水蒸気または水の吹き込み、⑤低 NOx バーナー、⑥エマルジョン燃料の使用などがあり、これらの発生源対策が現状では主体となっている。これらの中から、ガラス溶解炉排ガス(高濃度の NOx、SOx、ばいじんを含むダーティ排ガスである場合が多い)に適し、且つ簡便な方法を選定し、発生量上限値をクリアーさせることが望ましい。

最もよく採用されている効率的な方法は、徹底した燃焼管理で安定した低酸素燃焼による方法と、低 NOx バーナーとの組み合わせであろう。

他方、排煙脱硝による各種の方法も開発され、実用化されているが、種々の問題点が残されている。その一例として触媒を使用するアンモニア接触還元法がある。この方法は、既に湿式脱硫処理された約 80℃の排ガスを 300℃以上の反応温度まで昇温し、TiO₂-V₂O₅ 系格子状触媒反応槽に送り込むことによって 90%以上の脱硝効率をあげることができ、2 年以上の連続運転も可能であるが、大幅なコスト増を免れることができない。

SOx やばいじんの多いダーティガスに対しては、脱硝率は低い(50-70%)が、設備費が安く、簡便な無触媒還元法が注目に値する。この場合の還元剤にはアンモニアまたは炭化水素(液体または気体燃料)が使用され、換熱室または蓄熱室の上段または下段に吹き込まれる。

その他、比較的小規模のガラス溶解炉には、ガラスの導電性を利用した直接通電加熱による NOx の低減や、燃焼用空気に代わる全酸素燃焼による NOx の低減などがあり、新たにガラス溶解炉を設置する場合には経済的観点からも検討する価値がある。

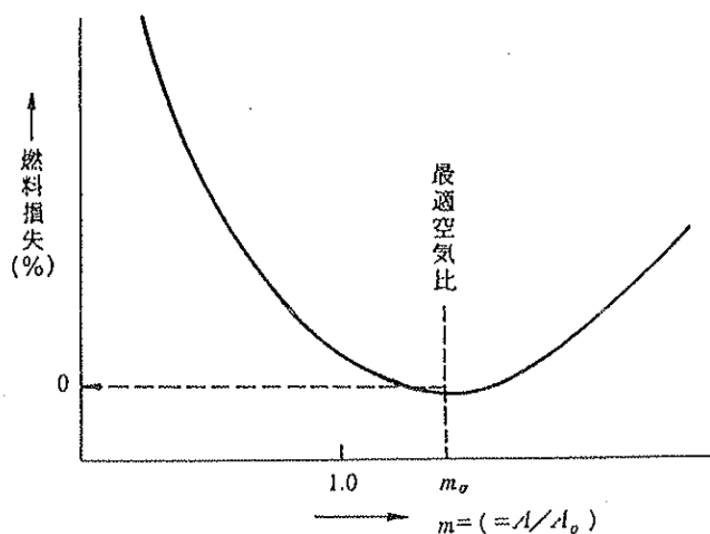
3.4.2 ガラス製造業における燃焼管理

ガラス溶解炉に使用される燃料は、発生炉ガス、コークス炉ガス、天然ガス、都市ガス、重油等であるが、近年、エネルギー原価、操作の簡易性等から重油燃焼方式が普及してきている。また、NOx、SOx、CO₂ の低減のため天然ガスも見直され始めようとしている。いずれの燃料を使用するにしろ、燃焼を管理することがエネルギー消費量を低減させることに直結している。

ガラスの溶解は主として温度管理により行う。溶解炉は炉の天井、炉底、炉壁、ガラス自体の温度を測定し、それらを目標温度に、炉温を安定して保持する燃焼操作が行われる。これらの温度は、炉のタイプ、負荷(引上量、仕込量)の増減、燃焼用空気の温度と量、燃料カロリーと量、フレイムの状態等により影響を受けるが、安定した燃焼状態で各温度を調整する必要がある。安定した燃焼状態を保つために、負荷の変動を最小にし、外乱をなくし、最適の空気比 m_0 (実際空

気量/理論空気量)を決め安定させる(図 3.4-1参照)。 m_0 値は燃料、溶解炉、バーナーのタイプにより微妙に異なる上、燃焼の投入状態(量と霧化の変化)によっても影響されるため、 O_2 の連続測定による燃焼管理は欠かせない。

排ガス中の O_2 測定による燃焼管理をする場合、最適空気比で燃焼をするのか、 NO_x を低減させるために還元寄りの燃焼をするのかを区別して、燃焼管理をすることが大切である。近年、計測技術、制御技術が発展し、さらにコンピュータ制御が普及しはじめ、燃焼管理が容易になってきた。しかし、忘れてはならないのは計測機器のメンテナンスである。真の値を示さない計測は制御を狂わせてしまう。



出典：(社)日本ガラス製品工業会(1993b)

図 3.4-1 燃料ロスと空気比の関係

3.4.3 ガラス製造業における NOx の低減法

ガラス溶解炉からの NOx の発生は、燃料の燃焼によるものと、原料中に酸化清澄剤として少量使用される硝酸塩の分解によるものである。(後者については使用されない溶解炉も多くある)。

燃料が燃焼するときに発生する NOx は、使用する燃料中の N₂ の酸化によって生じるフューエル NOx と燃焼空気中の N₂ と O₂ が高温で激しく反応して生じるサーマル NOx とに分けられる。ガラス溶解炉では、高温で操業が行われているためサーマル NOx が大部分を占める。

サーマル NOx の発生濃度に関する因子としては、

- ① 炉温度
- ② 2 次空気量と温度
- ③ 重油噴霧用気体の種類と量
- ④ バーナーの NOx 発生特性
- ⑤ 溶解雰囲気酸化、還元度合い
- ⑥ 炉内への吸引空気(3 次空気)の量と位置

などが考えられる。NOx 低減法を実施するにあたって、ガラス溶解炉の場合、次のような問題がある。

- ① 通常原料の表面から加熱する方式であり、溶解ガラスの種類や要求される品質に対応するためには、炉内温度は 400-1600℃ の高温に保つことが必要である。また熱効率の点からも燃焼フレームには高い輝度が求められる。
- ② 溶解ガラスの着色や清澄などの理由で、炉内の酸化還元の度合いは制限を受ける。通常は炉内雰囲気は酸化側で操炉する必要がある場合が多い。
- ③ 液体、気体燃料を問わず、2 次空気との混合体は一般に不均一であるため、フレームは温度分布が様でなく、フレーム各点の温度、酸素分圧、残留炭素、流速などの情報をリアルタイムに把握することが困難である。

以上のようなことが燃焼時に NOx の発生を抑止することを困難にしている。

したがって、NOx を低減するに当たっての操炉の要点は、個々の炉に適した局所的な最適条件を見出すことと、それを維持することに尽きるといっても過言ではない。

(1) 硝酸塩の削減

原料からの NOx(Material NOx または Batch NOx という)の発生を低減する方法として、硝酸塩の使用削減が考えられる、硝酸塩の使用を中止または削減すれば、明らかに NOx は低減するが、ガラス品質維持のために硝酸塩の使用が不可欠の場合もある。

ある鉛ガラスの溶解炉で硝酸ソーダ(NaNO₃)を減少させたところ、ガラスの品質が維持できなくなったため、フレームをより酸化性にせざるを得ず、その結果 NOx を理論どおり減少させることができなかった例もある。硝酸塩の使用に関しては、ガラスの種類とフレームコンディションをよく勘案し、ガラス品質の変化を確かめながら削減の努力を続けることが必要である。

硝酸塩を削減した場合の効果の一例として、硝酸ソーダ(NaNO₃)を酸化剤として使用している

ガラスの引出し量(Pull)100t/日のエンドポートの炉で NaNO_3 使用量を変更した場合の効果の試算と実測値を下記に比較してみた。

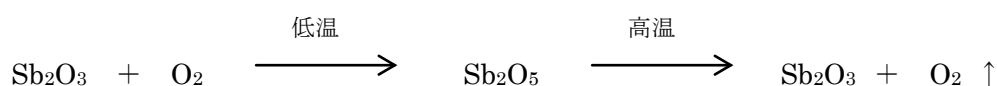
〔操炉条件〕	引出し量(Pull)	100t/日
	排ガス量	17,000Nm ³ /h (O ₂ 濃度=15%)
〔試算〕	① NaNO_3 使用量 0.5/砂 100 の時	10.94kg/h
	NaNO_3 から発生する NO _x 量は	2.88Nm ³ /h
	排ガス中の NO _x 濃度に換算すると	169ppm
	② NaNO_3 使用量 0.3/砂 100 に減少させた時	6.56kg/h
	NaNO_3 から発生する NO _x 量は	1.73Nm ³ /h
	排ガス中の NO _x 濃度に換算すると	102ppm

したがって、 NaNO_3 使用量を調合比 0.5/砂 100 から 0.3/砂 100 に減少させると理論計算では NO_x 濃度は 169-102=67ppm 減少することとなる。

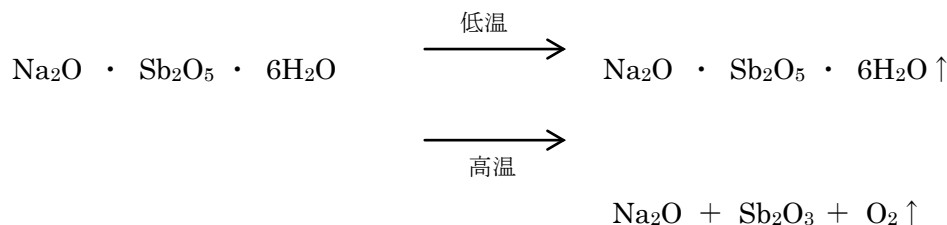
〔実測値〕

NO_x の連続測定結果では、上記 NaNO_3 を 0.2/砂 100 減の操作を行った前後の NO_x 濃度はそれぞれ 400ppm、350ppm で、削減後は 50ppm 減少した。従って NaNO_3 から発生する実際の NO_x は、ほぼ理論どおり低減している。

最近清澄剤を変更することにより硝酸塩を使用中止するケースもある。従来硝酸ソーダは酸化清澄の目的で、三酸化アンチモン(Sb_2O_3)と組み合わせで用いられてきた。これは以下のように NaNO_3 が比較的低温で分解放出する酸素を Sb_2O_3 が、一旦取り込み自らは高級酸化物となる。この反応過程で多量の NO_x を発生する。



ところが最近利用され始められたアンチモン酸ソーダ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)は、アンチモンが原子価 5 の状態で存在するため、 NaNO_3 の役割が不要となる。



アンチモン酸ソーダは、低温で結晶水を放出するが、ガラスの清澄作用が求められる高温まで比較的安定した状態を保つため、清澄剤として効果がある。

照明用ガラスの溶解炉で、清澄剤をアンチモン酸ソーダに変更することで硝酸ソーダの使用を中止し、NO_x 発生量をかなり減少させた例がある。

(2)燃料面での NO_x の低減

燃料から発生するフューエル NO_x は燃料中に含まれる N₂ の量の増加によって多くなる。通常、燃料中の N₂ は気体燃料、軽質油、重質油の順に多くなる(表 3.4-1)。

燃料を重油から軽質油または気体燃料に転換して NO_x を減少させる効果は、ボイラーや加熱炉では、既に実証されている。しかし、ガラス溶解炉では、炉内温度 1500 - 1600℃という高温で作業する必要があるため、発生する NO_x のうちサーマル NO_x の比率は燃料中の N₂ 分に起因するフューエル NO_x に比較すると圧倒的に多い。

表 3.4-1 燃料中の窒素の含有量

種類	窒素(wt%)
石炭	0.7 - 2.2
C 重油	0.2 - 0.4
A 重油	0.005 - 0.08
軽油	0.004 - 0.006
灯油	0.0005 - 0.01
液化天然ガス(LNG)	tr.
液化石油ガス(LPG)	tr.

出典：公害防止の技術と法規編集委員会(1998)に基づき作成

さらに軽質油や気体燃料は重油に比べて発熱量が低く、しかも輝炎が得られ難い(通常フレーム輝度は残留炭素が多いほど高い)ので、伝熱機構がほとんど熱放射に依存しているガラス炉の場合に、重油から軽質油や気体燃料に変更すると確実に燃料消費量が増加する。重油から天然ガスに転換したら、フレーム輝度が下がり溶解ガラスの温度が低下したため、炉内温度をより上昇させる必要が生じ、結果として NO_x 濃度が増加したという事例がある。燃料消費量の増加は NO_x の総排出量を増加させる要因となるため効果的な対策とは言い難い。ガラス溶解炉において確実に効果のある対策は、電気エネルギーへの転換である。大型タンク炉での全電気溶解の技術はまだ確立されたとは言えないが、既に電気 Boosting は広く採用されている。電気溶解は主として内部加熱(溶解ガラスに直接通電する抵抗加熱)であり、熱効率は高い。

電気 Boosting を採用すると炉内温度をかなり低下させることが可能となり、NO_x 低減にはかなりの効果がある。しかし、ガラス溶解素地の対流パターンの変化、局部加熱、炉材損傷などの問題があり、適正な炉をつくるには炉の形、寸法、電極の形状、配置およびガラスの種類、生産の規模に応じてそれぞれを適切に設計する必要がある。

(3)操炉法による低減

1)ガラス溶解温度の低下

ガラス溶解温度の低下は、NO_x の生成を極力低減させるための根本的な対策であるが、ガラスの諸特性を上げることと矛盾する問題である。したがって、これを克服するためには、まず原料バッチの面から、①実用性を失わない範囲内での低溶解ガラスの化学組成の採用、②カレットをできるだけ多量に使用する方法の開発を考える必要がある。一般にカレット(ガラス屑)の多いバッチは低い温度で溶解するが、ガラス中に気泡が残りやすいなどの欠点が生じる場合がある。

2)燃料噴霧用気体

液体燃料を噴霧するためには通常高圧空気が使用される(1次空気)。1次空気の量が過剰になると、局部的に空気過剰の部分がフラーム間近にできやすく、またバーナー孔から吸引される空気(3次空気)も多くなるため、NO_x の発生量が増加する。したがってこれに対しては1次空気圧力を極力下げる方法により対処することになる。

この場合、①バーナーチップが詰まりやすくなる、②フラームが伸びるといった問題があるが、NO_x の発生を抑止する面からは1次空気圧は許容される限り下げることが望ましい。条件によって多少異なるが、1次空気圧を4 kg/cm² から3 kg/cm² に下げたことによりNO_x の発生が24%低減した例もある。重油噴霧用気体は通常空気であるが、NO_x を削減する目的で水蒸気を使用することもある。この場合、噴霧する水蒸気の圧にもよるが約19%NO_x の発生が低減した事例がある。しかし、①バーナーチップが詰まりやすいなど保守面での問題や、②長期で見ると燃料使用量が増加するなどの問題があり、緊急にNO_x 発生量を抑えなければならない場合などにしか用いられない。一方、噴霧気体として燃料ガスを使用するガス混焼は、保守面での問題もなくNO_x 削減に効果があることが報告されている。

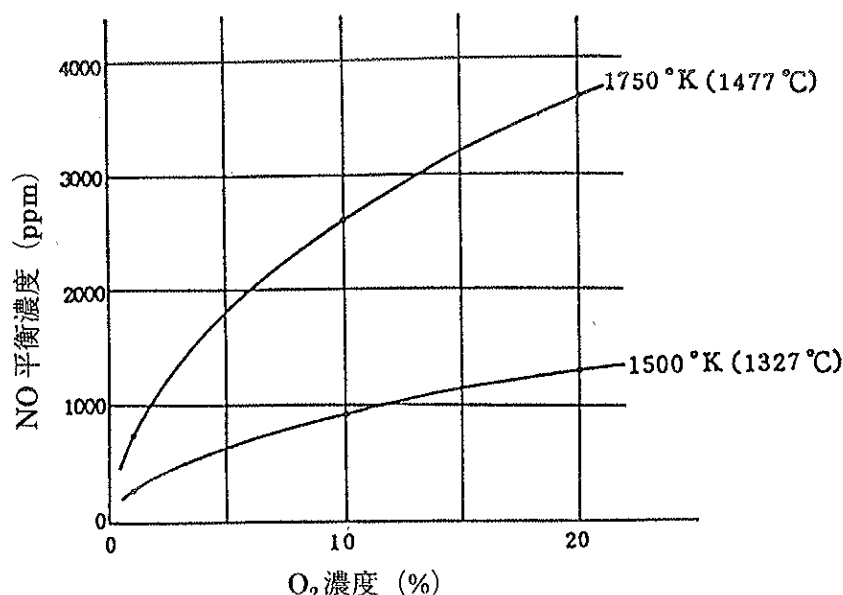
3)2次空気圧、温度

理論空気量(空気比1)で良好なフラームと高い燃焼効率が得られれば、サーマルNO_x は大幅に減少するが、現実の炉においては、このような理論空気燃焼は不可能である。空気比を高い方から徐々に1に近づけてくると燃焼の不安定、炉温の低下、フラームの伸びすぎによる還元性雰囲気による蓄熱室炉材への悪影響、ガラスの色の変化といった問題が生じてくるためである。しかし図3.4-2に示されるように空気比を1.2から1.1に下げた場合、NO_x が25%減少する例もあるので、操炉状況が許される限り下限に近い空気比で燃焼することが望ましい。このような操炉を行うためには、

- ① 正確なO₂の計測と適切な排ガス組成のコントロール
- ② ポート内で2次空気の整流(偏流の防止)とこれによる局部的過剰空気の防止
- ③ ポートを複数個もつ炉では各ポートの空気比の均一化

などを行いつつ空気比を下げることとなるが、最近精密な燃焼管理用にO₂センサーが有力な武器となったため、この活用も考えると良い。また、必ず定期的にポート毎の排ガス分析(オルザット式で可)を実施し、O₂過剰にならないように、きめ細やかな調整が必要である。

2次空気温度はガラス溶解炉では熱回収による予熱が図られていて、蓄熱方式では通常 1000 - 1200℃、換熱方式では通常 800 - 900℃になっている。この予熱温度を下げることで、NO_x 濃度は低下する。しかしながら、この方法は省エネルギーに反するもので好ましいものではない。あくまでも空気比をできるだけ下げていくことを主体に考えるべきである。



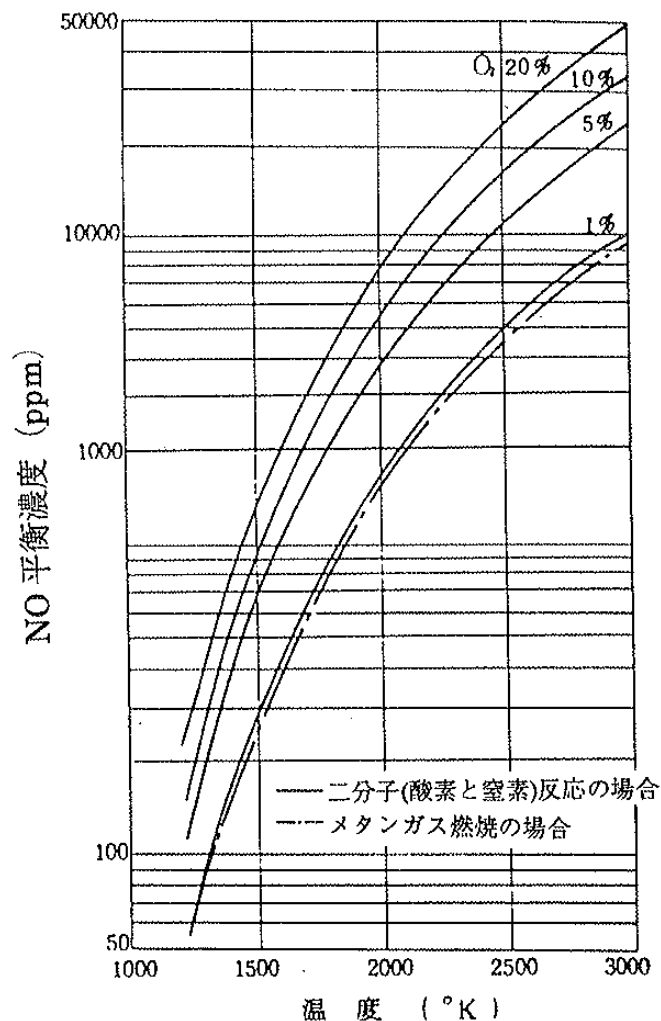
出典：通商産業省立地公害局(1981)

図 3.4-2 NO 平衡濃度と O₂ 濃度

4) 炉内温度(最高温度)の低下

NO_x の生成に対して高温作業が不利であることは明らかであるが、ガラスの種類によって溶解温度の許容変動範囲が極めて小さいものもあり、現実的には、炉内温度を平均的に下降させることは難しい。しかし、炉内に局所的な高温箇所を作らないよう操作条件を変更するとか、フレームが局所的に高温になることを避け、フレームの最高温度を下げるなどを工夫する必要がある。例えばサイドポートタンク炉の場合、最高温度領域を炉内の一個所に集中させず、最高温度のレベルをやや低い温度に下げ、かつできるだけ炉全体の平均温度を保つようポートの燃料分布を配分することも NO_x 低減に有効な操炉法である。また、直接通電による効率の良い加熱法の併用(電気 Boosting)は、炉の最高温度を下げるのに非常に効果的である。

最高温度を下げれば、それだけ NO_x が低減することは図 3.4-3より理解される。



出典：通商産業省立地公害局(1981)

図 3.4-3 NO 平衡濃度

5) 燃焼管理作業標準

操炉による NOx の低減は空気比と温度を下げるのが主体となるが、ガラス溶解には一般的に高温と酸化フレームが好ましいことから、低 NOx 操炉法と矛盾するケースが多い。したがって NOx の低減を実効あるものにするためには、ガラスの溶解、品質維持の面から許容される限度ぎりぎりの操炉を行うことが大切である。そのため特に管理のポイントとして次のようなことに気を配らなければならない。

- ① 操炉管理用の測定場所、測定方法、測定精度は適切か(チェックポイント、炉温測定値がフレームや炉圧の変動を受けていないか)
- ② 炉内温度を過剰に上げていないか

- ③ バーナーチップの詰まりは大丈夫か
 - ④ 1次空気圧力、2次空気流量などは適当か、コントロールに異常はないか
 - ⑤ 1次空気内に多量のドレーンが含まれていないか
 - ⑥ フレームの長さは適当か
 - ⑦ バーナーブロックの廻りの煉瓦は崩落していないか(バーナーブロックの孔が大きくなると、3次空気量が増加しNOxが増加する)
 - ⑧ ポート内にキャリーオーバーの堆積や上部煉瓦の落下堆積があり、2次空気の流れを乱していないか
 - ⑨ 炉内の圧力は適当か
 - ⑩ 炉のシールや保温が劣化し、炉内から熱の放出が増加していないか(シールが劣化すると場所によっては多量の3次空気が流入し、温度低下の要因となる)
- などの操炉の基本をしっかりと守った地道な努力が必要である。

(4)低 NOx バーナー

1)低 NOx バーナーの定義および特徴

ガラスには多くの種類があり、それぞれに応じた炉が設計されている。燃焼設備の設計はその中でも最も基本的なもののひとつであり、使用するバーナーのタイプは炉の設計の際同時に決められるべきものである。燃焼設備の仕様決定の際考慮されるべき項目として、

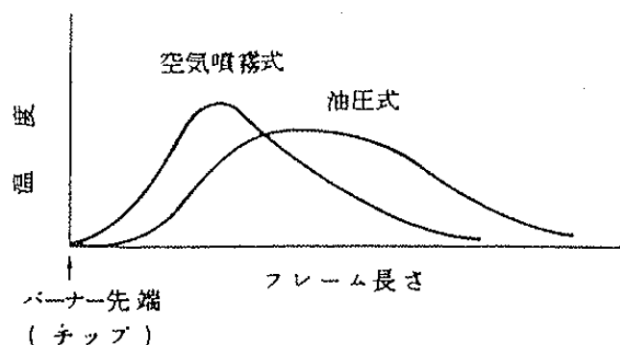
- ① ポートの形状、寸法、数
- ② 使用する油の性状(発熱量、粘度、残留炭素など)と使用量
- ③ 燃焼室(炉)及び蓄熱室の形状、寸法
- ④ 最高温度及び酸化還元状態

等があげられる。これらの条件に適したバーナータイプを選択することが必要である。燃料を燃焼させるために必要な最低限の空気量は理論空気量と呼ばれているが、理論空気量だけで燃焼させると、スス及び未燃物の生成によって炉内温度の保持が困難となるばかりでなく、ガラスの着色などの品質上の欠点を生じる場合もある。通常は10 - 30%の過剰空気(空気比1.1 - 1.3)により燃焼させている。低空気比燃焼を行うと、燃焼設備の如何に関わらずNOxは低減する。

しかし、上記のような欠点が現れてくるので、長時間に亘ってこのような操炉を続けることは困難である。したがって、低NOxバーナーの具備すべき条件は「燃焼効率を下げないで低空気比燃焼ができる」ことにある。同一量の燃料を使用して炉内で高い燃焼効率を保つためには、炉内の被加熱物(バッチ)を、できるだけ広い範囲で均一に覆う高温のフレームをつくることが望ましい。燃焼方法の改善による低NOx化は対象となる炉の条件に応じてそれぞれに適した方法があり、必ずしも画一的な低NOxバーナーがあるわけではない。例えばポート形状、バーナー本体、及び取付方法などが不適合であるため、燃焼用空気と噴霧された燃料との混合が不十分となり、フレームが伸びやすくフレーム長さが炉内に収まり難いような炉においては、燃焼用空気を増し、高空気燃焼を行わざるを得ない。これがNOxの濃度を高めることになる。一般に

1 次空気量の増加はバーナー孔からの 3 次空気の吸引を増大させる。これらの 1 次及び 3 次空気はフレームの根元で噴霧された燃料と混合拡散して、やがてフレーム軸方向の下流に局所的な高温域を形成することになる。したがってこのような炉では 1 次空気を下げても、なおかつフレームが短くなるような燃焼設備、例えば超音波バーナーやレイドロー・ドリュウ・バーナーなどの採用が有効である。これらのバーナーの特徴は噴霧燃料をより微粒化することにより、着火を早め燃焼を早く完結させることにある。これにより従来の高空気比、特に 1 次空気の多い燃焼の必要性が薄れてくるため、低空気比燃焼による NOx 低減、及び省エネルギーが同時に達成されると考えられる。

またフレーム中に局所的な高温部を作らないことが低 NOx 燃焼法の要件といえるが、これを実現するためには原理的に 1 次空気を使用しないことが有効である。したがって油圧式バーナーや 1 次空気の代わりにガスを使用する燃焼方法がこの目的にかなっている。油圧式バーナーの特徴は空気噴霧型に比べて、噴霧気体の持つ運動量が小さいので、噴霧滴の粒径が相対的に大きくなる。また、フレーム根元において気流の乱れが少ないので、完全拡散型のフレームとなるため、フレームの着火が遅く、燃焼速度も低下する。したがって、この型のフレームの特徴は図 3.4-4 に示されるように、最高温度部が低く抑えられる一方、フレームの長さは長くなる傾向があり、燃焼室(炉)の中の広い炉において有効である。



出典：通商産業省立地公害局(1981)

図 3.4-4 噴霧形式とフレームの長さ、温度分布の関係(模式図)

2)油圧バーナー

このバーナーは省エネルギー、NOx 低減を目的として、当初板ガラス溶解炉用に開発されたものであるが、現在は多くの種類の溶解炉に使用されている。燃料重油の霧化に噴霧空気を使わずに、重油の圧力をあげスプレー先端から噴射させることにより重油を微粒化させる方式であり、省エネと NOx 低減が同時に図られる。スプレーの形状はだ円形に開口しており、フレームは水平方向に扇形に広がり、フレームから原料バッチへの熱放射が増加する。ある板ガラス炉で、炉内温度および空気比一定の条件下で、この扇形平面油圧バーナーの重油使用量及び排

ガス中の NOx 濃度を測定した結果は次のとおりで、従来の空気噴霧型バーナーに比べて NOx の総排出量は 45%減少を示した。

バーナーの種類	重油使用比率	NOx 濃度比率
空気噴霧バーナー	1.00	1.00
扇形平面油圧バーナー	0.88	0.62

油圧バーナーの長所は噴霧空気を使わないため省エネルギー型の低 NOx バーナーであることと、保守も比較的容易で手がかからないことであるが、油滴粒径が大きくフレームが長くなり、かつ調整が容易にできないので、操作範囲が狭いという欠点がある。したがって負荷変動の大きい炉や小型炉には不向きである。また、バーナーへの重油の配管は 30 - 40kg/cm² の圧力配管となるので、設備費が相対的に高価になる。

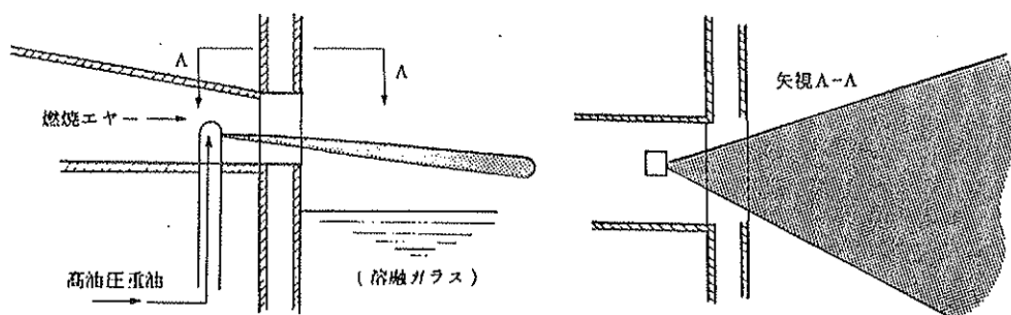
油圧バーナーにおいてはフレームが扁平で扇状に伸びるので、燃焼用 2 次空気の流れもそれに適合させることが特に重要になってくる。適切な 2 次空気流を得るためのポートの設計(開口部の大きさ、形状など)が考慮されなければならない。

油圧バーナーの位置は、図 3.4-5 のように水冷管でカバーして直接ポート内に設置するスルーポートタイプが多い。このタイプは、①バーナーブロックから入り込む 3 次空気の流入を抑えられる、②噴霧油滴と 2 次空気の混合との改善による空気比低減ができるという利点がある。

3)超音波バーナー

このバーナーの特徴は超音波を利用して燃料油を微粒化させるものである。超音波バーナーの特徴としては、①低酸素燃焼が容易にできる(空気比 1.1 - 1.2)、②NOx の抑制に有効である、③省エネルギーバーナーである、などがあげられる。噴霧気体(空気、蒸気)の量は従来のバーナーの約 1/2 といわれている。あるびんガラス溶解炉で、噴霧空気量 170m³/h を消費していた内部混気式バーナーから、噴霧空気 120 m³/h 使用の超音波バーナーに変更したところ、NOx の発生が 25 - 30%低減した実績がある。

このバーナーは燃料内筒を通した高圧ガス外筒の端部に、1 次噴射用のチャンバーを設けて、このチャンバーに燃料ノズルおよびこれを中心とする複数のガスノズルを開口し、各ノズルに対しその前方に取り付けられた共鳴体の共鳴孔をそれぞれ対応させるとともに、チャンバー前側の仕切部材にエマルジョンノズルを備えて、チャンバー内に発生させる超音波、音波エネルギーとガス、燃料の 1 次噴射圧によりエマルジョンを生成し、このエマルジョンの 2 次噴射を行うようにしたことが特徴である。



出典：(社)日本硝子製品工業会(1993b)

図 3.4-5 スルーポート油圧バーナー

4)レイドロウ・ドリュウ・バーナー

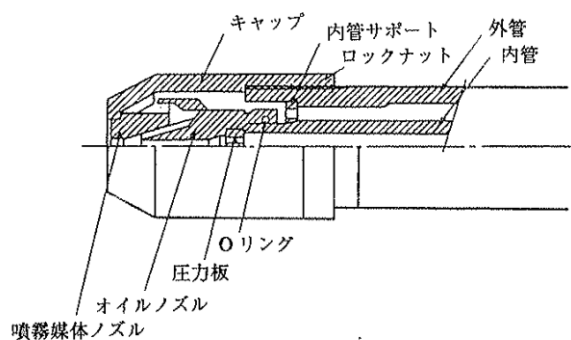
英国のドリュウ社で開発したバーナーであり、省エネルギー型バーナーとしてびんガラスの溶解炉にかなりの数採用された。このバーナーを使用する場合はポートの構造を主体とした炉の設計変更を同時に実施しないと効果が少ないと言われている。

超音波バーナーの例と同じように、1次空気量が従来のバーナーと比べて30-40%少ないため、フラームがソフトになり熱効率が上昇し、燃費が低下するとともにNO_xも低減するといわれているが、変更当時(1970年代初)はNO_xがほとんど注目されていなかったため、変更によるNO_x濃度の低減率は正確に把握されていない。

5)ガス噴霧型重油バーナー(ガス混焼)

高圧空気噴霧型の重油バーナーをそのまま、または一部の小改造を加え、1次空気の代わりに都市ガスなどを使用すれば、1次空気が減少するため、NO_xが低減することは定性的にも推定できる。

エンドポートタンク炉(引出し量=100t/日)において、図3.4-6に示したガス噴霧型バーナーに変えて試験した結果が報告されている。この実験ではバーナー当りの発熱量を一定に保ちながらガス添加率を変えたが、図3.4-7はガス添加率25-28%のときのNO_x濃度を示したものである。いずれの酸素濃度でもNO_x濃度は減少していることがわかる。ガスは都市ガス(メタン80%、残余エタンなど)を使用している。

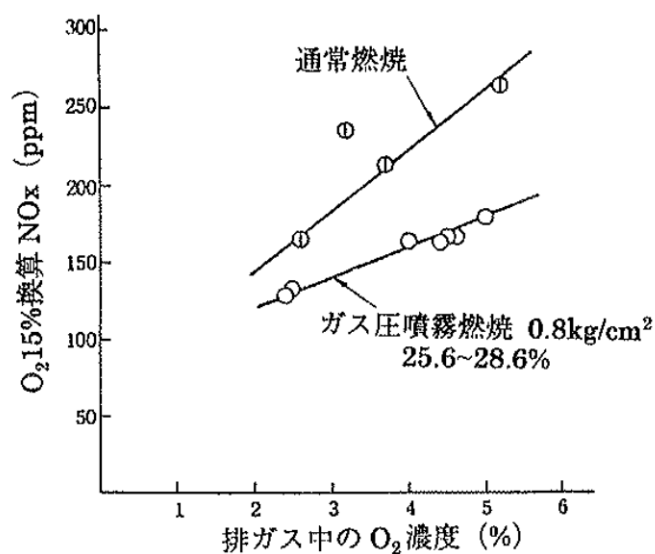


出典：通商産業省立地公害局(1981)

図 3.4-6 供試ガス噴霧型重油バーナー

1985 年にびんガラスのエンドポート式溶解炉にガス混焼を導入した結果が報告されているが、それによると次のような結果が出ている。

- ① NO_x 濃度は 20–25%低下する
- ② エネルギー原単位は 3%向上する



出典：通商産業省立地公害局(1981)

図 3.4-7 ガス噴霧型重油バーナーの NO_x 低減効果

(5)NO_x の捕集(脱硝)

ガラス溶解炉において排ガス脱硝を実施するためには、脱硝触媒の機能低下を生じないように、ばいじん濃度を 10mg/m³ 以下にし、さらに酸性硫酸が生成しない排ガス温度を維持する必要がある。

ある。現在では、NaOH スプレーのスタビライザの導入により、粘着性ダストの改質、高効率脱硫を実施できるようになったが、過去にはダストの触媒付着によるトラブルがあり、実用化が困難な状況であった。参考として、実用化以前に実施された排煙脱硝テスト例の概要を示す。

〔板ガラス溶解炉排煙脱硝テストの例〕(1976 年) 実働 144 日間

プロセス 卑金属触媒を用いたアンモニア選択式接触還元法

設備能力 処理ガス量 75,000Nm³/h

運転スタート後は、NH₃/NO_x = 1.3 当量にて脱硝率 90%が得られたが、長期的には維持できなかった。原因は排ガス中のダストが触媒保持機構に付着してガスの偏流が生じ、急激に脱硝率が低下したためである。ダスト付着は同時に急激な圧損増加を生じ、10 - 15 日毎に通ガスを止め、触媒抜き出し掃除が必要となる。この付着はきわめて強固で、運転したままでのブラッシングやブロウイングでは効果が無かった。また脱硝率を維持するために、過剰な NH₃ を吹き込む必要があり、反応装置出口では約 100ppm の余剰 NH₃ が残存し、排ガス中の SO_x と反応して生成する酸性硫酸によって装置腐食が著しく進行するという問題にも直面した。

このようなダーティな排ガスを脱硝するのは非常に困難である。しかし、排ガスをいったん湿式脱硫装置を通してクリーンなガスにした後で脱硝することは原理的には可能である。しかしながら 75,000Nm³/h の排ガスを湿式脱硫装置に通して集じん、脱硫した後、再度脱硝に必要な 400℃まで加熱して脱硝を行い、その後廃熱回収と残存アンモニアの除去を行うプロセスを想定し試算した結果、膨大な投資と高いランニングコスト、それにエネルギー消費の増大をもたらすことになり、実現は困難であった。

現在では、排ガス脱硝技術は実用化されているが（詳細は 2.8 ガラス製造業に関する対策技術導入の際の注意点、考慮すべきポイント参照）、NO_x の低減策は、排ガス処理の視点のみではなく、燃焼設備や操作の改善による発生の抑制と省エネルギー施策も含めて実施されるべきである。

4. 排ガス中の NO_x 測定方法

(1)化学分析法(JIS K0104)

JIS K0104 に規定される化学分析法の中で、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法(Zn-NEDA 法)及びフェノールジスルホン酸吸光光度法(PDS 法)では NO_x(NO+NO₂)が、ザルツマン吸光光度法では NO₂ が分析対象成分である。

1) 亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法(Zn-NEDA 法)

①分析方法の概要

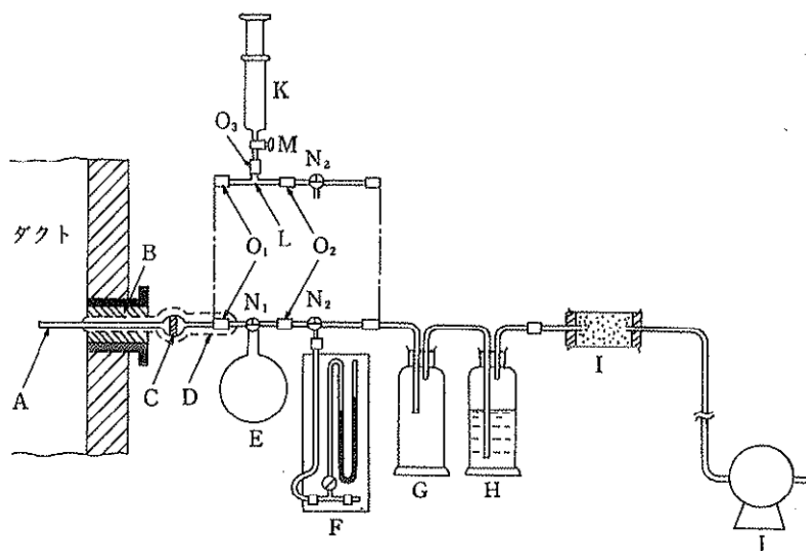
試料ガス中の NO_x をオゾンの存在下で吸収液に吸収させて、硝酸イオンとする。これを亜鉛粉末で亜硝酸イオンに還元し、スルファニルアミド及びナフチルエチレンジアミンを加え、ジアゾ化カップリング反応によって得られる発色液(アゾ染料、赤紫色系)の吸光度を測定し、NO₂ として定量値を算出する。この方法の定量範囲を表 3.4-2に示す。

表 3.4-2 Zn-NEDA 法の定量範囲

試料ガス採取器具	試料採取量(ml)	定量範囲(vol ppm)
100ml 注射筒	約 50	15-800
200ml 注射筒	約 150	5-250
1l フラスコ	800-1000	1-50

②試料ガスの採取方法及び装置

試料ガスの採取方法、採取装置などは次に述べるほかは、JIS K0095 による(3.1.1(1) 「1)試料ガスの採取方法」、及び「2)試料ガス採取装置」参照)。試料ガス採取装置の一例を図 3.4-8 に示す。試料ガス採取用器具として、三方コック付フラスコまたはガラス製コック付注射器のいずれかを用いて採取し、これに吸収液(硫酸水溶液)及びオゾンを含む酸素を注入し、よく振り混ぜて分析用試料溶液とする。



- | | |
|-----------------|---|
| A : 試料ガス採取管 | I : 乾燥管 |
| B : 保温材 | J : 吸引ポンプ |
| C : ろ過材 | K : 試料ガス採取用注射筒 |
| D : ヒーター | L : T字管 |
| E : 試料ガス採取用フラスコ | M : 注射筒(K)用コック |
| F : 閉管水銀マンオメーター | N ₁ 、N ₂ : 三方コック |
| G : 空びん(逆流防止用) | O ₁ 、O ₂ 、O ₃ : シリコーンゴム管 |

出典：公害防止の技術と法規編集委員会(1998)

図 3.4-8 Zn-NEDA 法に用いる試料ガス採取装置の一例

③定量方法

この分析用試料溶液を亜鉛粉末で還元し、ナフルエチレンジアミン溶液で発色させ、光電分光光度計または光電光度計で 545nm 付近の吸光度を測定する。事前に作成された NO₂ 量と吸光度との関係線(検量線)から、試料ガス中の NO_x 濃度を NO₂ として算出する。

$$C = \frac{\nu}{V_s n} \times 1,000$$

C : NO_x 濃度(vol ppm)

ν : 検量線より求めた NO₂ の体積(μ l)

V_s : 試料ガス採取量(ml)

n : 定数(ろ液量 20ml のとき 1、10ml のとき 1/2、5ml のとき 1/4)

2)フェノールジスルホン酸吸光光度法(PDS 法)

①分析方法の概要

試料ガス中の NO_x をオゾンまたは酸素の存在下で、硫酸酸性過酸化水素溶液の吸収液に吸収させて硝酸イオンとし、フェノールジスルホン酸と反応させ、ニトロフェノールジスルホン酸を生成させる。この発色液(黄色)の吸光度を測定し、 NO_2 として定量値を算出する。この方法の定量範囲を表 3.4-3に示す。

表 3.4-3 PDS 法の定量範囲

試料ガス採取器具	試料採取量(ml)	定量範囲(vol ppm)
100ml 注射筒	約 50	150-4900
200ml 注射筒	約 150	50-1600
1l フラスコ	800-1000	10-300

注)この方法はハロゲン化合物、亜硝酸塩、硝酸塩、有機性窒素などを多量に含む場合には、定量値に影響を与える。

出典：公害防止の技術と法規編集委員会(1998)

②試料ガスの採取方法及び装置

試料ガスの採取方法、器具、装置及びオゾン発生装置は「1) Zn-NEDA 法」と同じである。吸収液には硫酸と過酸化水素水との混合溶液とし、 NO_x の酸化処理も「Zn-NEDA 法」に準じる。

③定量方法

分析用試料溶液にフェノールジスルホン酸を反応させ、ニトロフェノールジスルホン酸を生成・発色させたものを、光電分光光度計または光電光度計で 400nm 付近の吸光度を測定する。「Zn-NEDA 法」と同様に、事前に作成された検量線から NO_x 濃度を算定する。

3)ザルツマン吸光光度法(ザルツマン法)

①分析方法の概要

分析対象は NO_2 であり、試料中に NO が多量に含まれると、定量値に影響を与えるので注意を要する。

試料ガスを吸収発色液に通し、得られた発色液(アゾ染料)の吸光度を測定し、 NO_2 を定量する。定量範囲は試料ガス採取量 100ml の場合、 NO_2 濃度 5-200vol ppm である。それ以上では試料ガス採取量を調節して測定する。

②試料ガス採取方法

吸収びんに吸収発色液(スルファニル酸と氷酢酸との混合液+ナフチルエチレンジアミン溶液)を入れ、注射筒を接続し、吸引して試料ガスを採取する。この吸収びんには、毛管の先端にガラスフィルターの付いたものを用いる。吸引後、吸収びんを取り出し、別に用意した N_2 の入った注射筒と接続して吸収びんに残存する NO を速やかに追い出す。この溶液を分析用試料溶

液とする。

③定量方法

分液用試料溶液を光電分光光度計または光電光度計で吸光度を測定する。別に作成した検量線から NO_2 の濃度を算定する。

(2)連続分析・自動計測器(JIS B7982)

1)自動計測器の種類と性能

JIS B7982 には、化学発光方式、赤外線吸収方式、紫外線吸収方式による計測器が規定されている。表 3.4-4に計測器の種類と測定範囲及び適用条件を示す。

表 3.4-4 NO_x 自動計測器の種類、測定範囲及び測定対象成分

計測器の種類	測定範囲 *1	測定対象物質	適用条件
原理	(vol ppm)		
化学発光方式	0 - 10 ～ 0 - 2000	NO NO_x *2	共存する CO_2 の影響を無視できる場合または影響を除去できる場合に適用する。
赤外線吸収方式	0 - 10 ～ 0 - 2000	NO NO_x *2	共存する CO_2 、 SO_2 、水分、炭化水素の影響を無視できる場合または影響を除去できる場合に適用する。
紫外線吸収方式	0 - 50 ～ 0 - 2000	NO NO_2 NO_x *3	共存する SO_2 、炭化水素の影響を無視できる場合または影響を除去できる場合に適用する。

出典：公害防止の技術と法規編集委員会(1998)

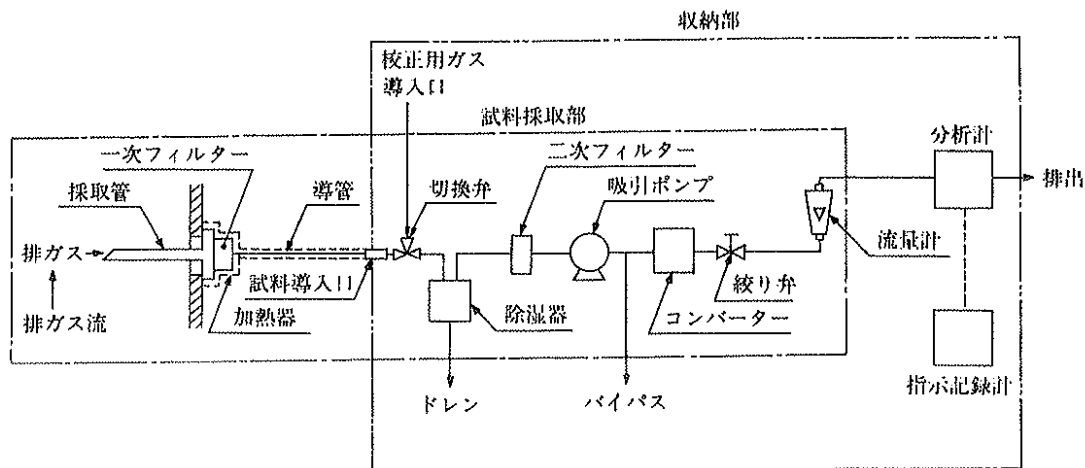
1)この範囲内で測定目的によって適当に分割した範囲を持つ。

2) NO_x はあらかじめ NO_2 を NO に変換して測定する。

3)NO と NO_2 のそれぞれの測定値の含量である。

2)自動計測器の構成

自動計測器の構成の一例を図 3.4-9に示す。



出典：公害防止の技術と法規編集委員会(1998)

図 3.4-9 NO_x 自動計測器の構成の一例

3)分析計の概要

①化学発光分析計

NO とオゾンとの反応により生成する NO₂ の一部は励起状態 (NO₂^{*}) にあり、これが基底状態に戻る時にエネルギーを光として放出する(化学発光)。この光の強度はガス中の NO 濃度に比例しており、分析計では光を光電子増倍管で電流に変換して、指示記録する。この方式は検出感度が高い、干渉成分の影響が比較的少ない、応答速度が速い、などの特徴がある。

②赤外線ガス分析計

赤外線ガス分析計は、NO の 5.3 μm 付近における赤外線の吸収量変化を測定し、濃度を連続的に求める非破壊測定方式の一つである。NO_x として測定する場合には、化学発光分析計と同様にコンバーターを用いる。排ガス採取流量の影響を受けず、保守、管理が容易な方式である。

③紫外線吸収分析計

紫外線領域(波長 280 - 320nm)における NO、NO₂ の吸収量の変化を測定することで、濃度を連続的に求める方式である。