

7.9 排ガス脱硝装置

7.9.1 はじめに

日本における窒素酸化物（NO_x）による大気汚染は、低 NO_x 燃焼及び排煙脱硝によって改善された。

7.9.2 日本における排煙脱硝技術の歴史

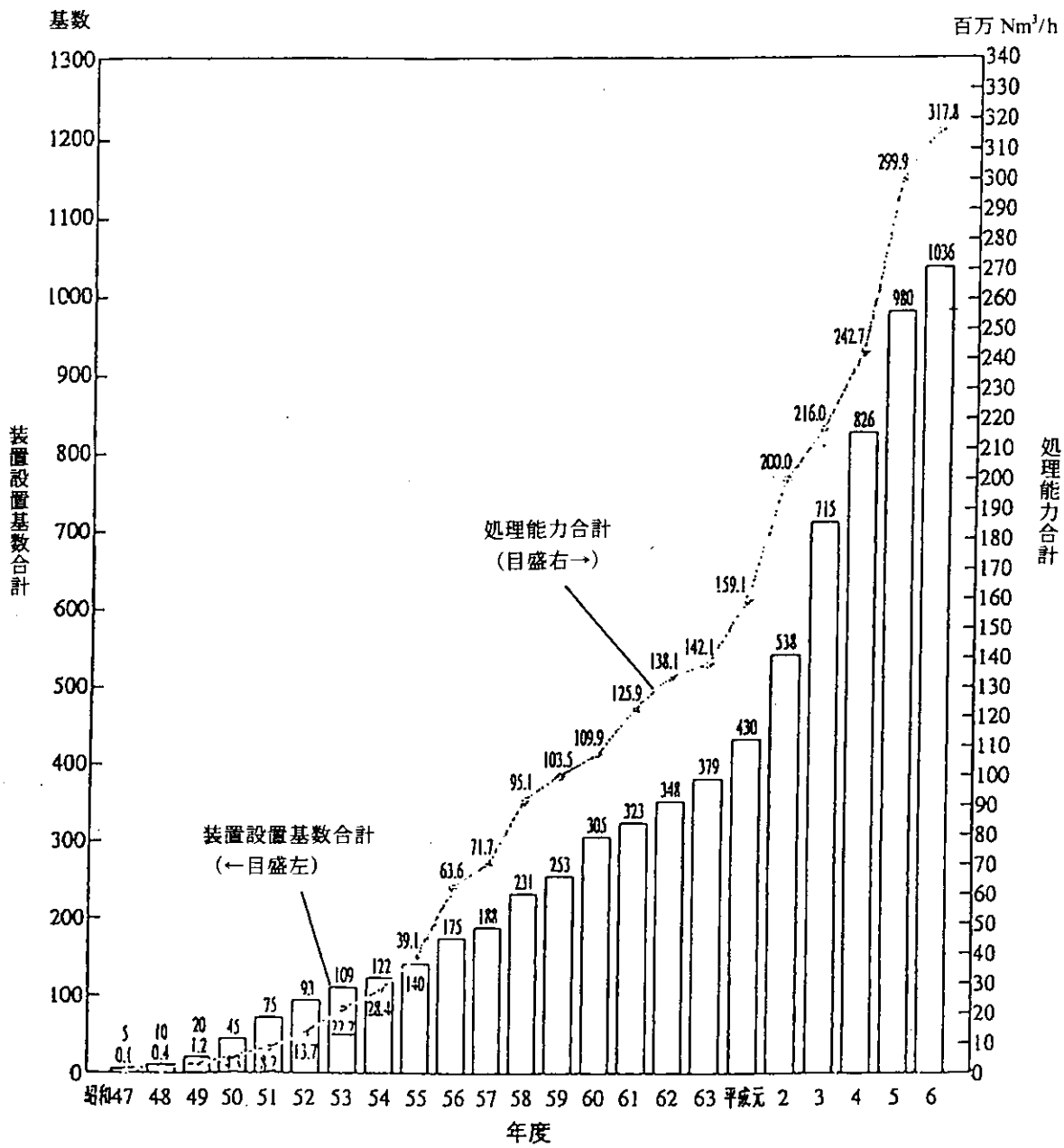
前述のように1970年に東京で発生した立正高校での光化学スモッグ禍を契機に、NO_xは大気汚染物質として注目をあび、低 NO_x 燃焼技術とともに排煙脱硝技術の研究も開始された。

当初は乾式法として、接触分解法、接触酸化法、非選択接触還元法、湿式法として、直接吸収法、酸化吸収法、液相吸収還元法、錯塩生成吸収法などが研究されたが、NOは反応に乏しく、これらの方法は結局実用化の段階に入らなかった。実用化（実証試験段階を含む）された排煙脱硝プロセスを表7.9.1¹⁾に示す。我が国で実用化されているものの大部分が乾式であり、乾式のなかでもアンモニア接触還元法が最も多く、処理能力で全体の約90%以上を占めてる²⁾。また、最近になって同時脱硫、脱硝が可能で排煙処理システムについても、精力的に実証試験が行われ、その技術開発が進んでいる。

表 7.9.1 脱硝プロセス一覧表

	反 応 剤	方 法	実用化の状況	
乾 式	アンモニア接触還元法	NH ₃ , (NH ₂) ₂ CO	触媒を用いてアンモニアと NO _x を反応させ、無害な窒素 (N ₂) と水蒸気 (H ₂ O) に分解させる方法。	ボイラ、ガスタービン、ディーゼル、ごみ焼却炉、加熱炉等に適用されており、現在実用化されている脱硝装置の90%以上を占めている。
	無触媒還元法	NH ₃ , (NH ₂) ₂ CO	アンモニアを還元剤として排ガス中に吹込み、気相無触媒で NO _x を N ₂ に還元する。	石油加熱炉、ごみ焼却炉等に採用実績があるが、脱硝率が低く、未反応還元剤も多いので適用先は少ない。
	活性炭法 (同時脱硫・脱硝法)	NH ₃	活性炭（または活性コークス）により排ガスの SO _x を吸着し、NO _x は活性炭（活性コークス）の触媒作用により、NH ₃ で N ₂ に分解させる同時脱硫脱硝法。	ボイラ、焼却炉等に数基採用されている。事業用流動層ボイラの同時脱硫・脱硝装置として活性コークス法が実用化されている。
	電子線照射法 (同時脱硫・脱硝法)	NH ₃	排ガスに NH ₃ を加え、電子ビームを照射して SO _x を硫酸に、NO _x を硝酸とする同時脱硫脱硝法。	米国、ドイツ等で長く実証試験が行われており、日本においても実証試験が実施されている。ボイラ、焼却炉等への適用が期待される。
湿 式	酸化還元法	O ₃ , ClO ₂ , Na ₂ SO ₃	NO をオゾンまたは二酸化塩素で強化し、ソーダ溶液に吸着させる方法。	比較的小型のボイラや加熱炉に数基採用されている。酸化剤として使用されるオゾン、二酸化塩素等が高価なため、大型装置への適用は難しい。

図 7.9.1³⁾ に示すように、排煙脱硝装置は、1972年頃から設置され始め、1994年度末には1036基が稼働中である。なお、総排ガス処理能力は3億1780万 m³N/h であり、排煙脱硫装置のそれを上回っている。



注：昭和57年までは当該年度の1月1日現在の数値であり、昭和58年以降は当該年度の3月31日現在の数値である。

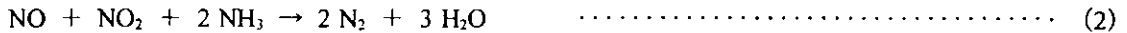
(資料) 環境庁

図 7.9.1 年度別排煙脱硝装置届出状況

7.9.3 日本における排煙脱硝技術の最近の動向

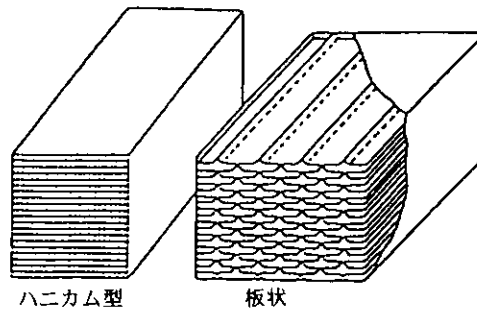
(1) アンモニア接触還元法

排ガス中にNH₃を注入し、触媒の作用によりガス中のNO_xをN₂とH₂Oとに分解するものであり、その基本反応は(1)、(2)式のとおりである。



現在用いられている触媒はSO_xによる被毒の少ないTiO₂を担体とし、V₂O₅、WO₃等を活性体とするもので、用途に応じて様々な成分配合のものが使用されている。触媒形状は圧力損失を少なくするために、ハニカム状または板状の並行流型が主に用いられている。(図7.9.2⁴⁾参照)

これまでの技術開発により、アンモニア接触還元法による脱硝装置は安定した自動運転ができるようになり、発電ボイラ、ディーゼルエンジン、ガスタービン、ごみ焼却炉などに広く採用され、現在の脱硝装置の主流となっている。



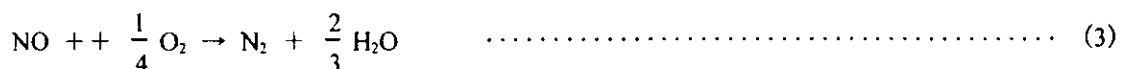
ハニカムに通常 150 mm×150 mm で長さは 500-1000 mm、板状の寸法はさまざま

図 7.9.2 代表的な触媒の形状
安藤淳平：世界の排煙浄化技術、石炭技術研究所、141 (1990)

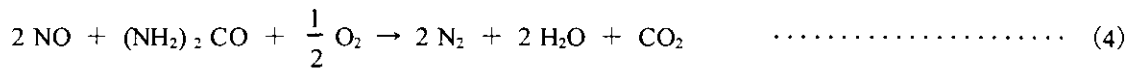
(2) 無触媒還元法

本法はNO_xとO₂が共存する燃焼排ガスの800~1,000℃の温度域に還元脱硝剤としてアンモニアまたは尿素水などを吹き込むと、NOを選択的に還元するという原理に基づいたものである。基本反応は(3)、(4)式のとおりである。

・アンモニアの場合



・尿素水の場合



反応式で明らかなように、無触媒還元法を行うためには燃焼ガス中の酸素が不可欠である。しかし、共存酸素濃度が1%を越えると、900℃付近からアンモニアの酸化によるNOの副生が多くなるため、脱硝率はある濃度で極大値を示すことになる。

本方式はボイラ、ごみ焼却炉などで使用されているが、脱硝率は30~40%とあまり高くない。特に、ごみ焼却炉ではNO_x濃度の最高ピーク時における低減対策として使用されることが多い。

(3) 同時脱硫・脱硝技術⁵⁾

排煙処理技術として、脱硫については湿式石灰石-石膏法が、脱硝についてはアンモニア接触還元法がすでに技術的に確立し、実用化されている。しかし、湿式石灰石-石膏法においては多量の用水を必要とすることや、アンモニア接触還元法においては触媒寿命やリークアンモニアによる後段機器の閉塞への対策が必要であることから、乾式同時脱硫・脱硝技術の開発が鋭意推進されている。

① 活性炭法⁶⁾

本プロセスは活性炭（または活性コークス）により排ガス中のSO_xを吸着し、NO_xは活性炭の触媒作用によりNH₃でN₂に分解させる同時脱硫・脱硝技術である。焼却炉に数基採用されている他、1995年に運転開始した電源開発竹原火力発電所の流動層ボイラ（350MW）の脱硝装置として稼働している。

本プロセスにおいて、排ガス中のSO_xは脱硫塔の活性炭により容易に吸着され、硫酸あるいは硫酸アンモニウム（以下「硫安」と略記する）（アンモニアを注入した場合）の形で捕捉される。しかし、活性炭の吸着能力には限界があり、再生が必要となるため、活性炭は移動層とし、再生系で再生を行いながら循環使用する。

また、活性炭は、アンモニア接触還元法で使われている金属触媒と同じく、アンモニア存在下で還元分解する触媒として働く。また、活性炭表面の還元物質による脱硝反応や、吸着によるNO_x除去能力もあると考えられる。

② 電子線照射法⁷⁾

本技術は、排ガスにNH₃を加え、電子ビームを照射してSO_xを硫安に、NO_xを硝酸アンモニウム（以下「硝安」と略記する）とする同時脱硫・脱硝プロセスであり、石炭火力発電用ボイラの実証試験を終え、実用化直前の段階にある。

約130℃の排ガスは、まず乾式電気集じん装置でフライアッシュが粗取りされた後、GGHを通過し約110℃に冷却される。さらに、冷却塔で脱硫反応に適した60~70℃までに冷却され、反応器において電子ビームの照射を受ける。

ガスに電子ビームを照射すると、排ガス中に含まれるO₂、H₂OからO*、OH*、HO₂*等の非常に酸化力の強いラジカルが生成する。SO_x及びNO_xは、これらのラジカルによってそれぞれH₂SO₄、HNO₃にまで酸化され、これら強酸があらかじめ添加してあるNH₃と反応することによって最終的に硫安及び硝安が生成する。

7.9.4 指摘課題

世界及び日本のエネルギー需要見直しからみて、化石燃料、特に石炭の燃焼による利用量の増加に伴って、SO_x・NO_x 排出総量のさらなる低減が求められている。

また、地球環境問題により最近では CO₂ 低減にも配慮せねばならない。火力発電所で集塵装置、排煙脱硫・脱硝装置稼働させることは、送電端効率を落とすことになる。今後は CO₂ 排出も含めたトータルな最適排煙処理システムの構築へ向けた技術開発が望まれる。