

4. 中国における NOx 排出対策技術導入事例

4.1 電力業における NOx 排出対策技術導入事例

日揮触媒化成（北京）商貿有限公司

1. はじめに

中国における、固定発生源の排ガス環境対策は 2004 年における SOx 規制値に始まり、排煙脱硫装置の設置が促された。排煙脱硫装置については 2008 年~2009 年にピークとなり現在ではほぼ設置が完了していると言われている。

一方、NOx 対策については弊社は 2004 年頃からプレマーケティングを開始したが、当時は NOx 自体があまり知られる存在では無かった。NOx 対策については、当初、北京オリンピック事前に規制化されるとの情報が飛び交いそれに向けて SNCR 及び SCR が検討されていたが、助成金と合わせた規制化はつい先日（2012 年 1 月 1 日施行）である。

中国における NOx 対策として、5 大電力傘下のエンジニアリング会社から世界の主流である SCR 用触媒の引き合いが弊社に入ったのは、2005 年秋口であった。この頃から都市部や沿岸部において SCR 設置を促す動きが出てきた。

その後、SCR は徐々に設置され始め、2011 年 3 月現在まで SCR が設置された設備容量は中国環境保護部公表資料によると、91,000MW に及ぶようになった。（表 1 参照）

また、中国では 2015 年までに新設・既設合わせると設備容量で 817,000MW もの NOx 対策が必要な火力発電所が残っており、今後の対策が注目されるところである。

表 1 中国における SCR 設置動向

	SCR設置設備容量(MW)
2005年以前	3,600
2005年	600
2006年	5,400
2007年	5,510
2008年	4,400
2009年	18,870
2010年	37,045
2011年3月現在	15,660
計	91,085

2. 中国における石炭火力発電所への触媒導入事例

弊社においては、先に述べたように 2005 年の最初の引合い以降、徐々に名前を知られるようになり、2007 年春に SCR 用触媒（300MW×1 基）について最初の契約を締結して触媒は 2008 年春に納入。その後、2008 年春に更に 1 プロジェクト(PJ)（350MW×2 基）について契約を締結して、2009 年春に触媒を納入した。その後においては、中国における膨大な規模のマーケットを考

慮して、触媒の製造技術ライセンスを行ったため、火力発電所向けの実績としては 2PJ だけであるがそれについて、以下紹介する。

設置例 1

設置場所	広東省	2012年2月末現在運転状況
NOx対策	SCR	-
設備容量	300MW×1基	-
稼働時期	2008年	-
還元剤	尿素	尿素
保証脱硝率	80%以上	80%以上
保証SO2/SO3酸化率	1%以下	1%以下
保証Leak NH3	3ppm以下	3ppm以下
保証時間	8,000Hr以上	稼働約4年経過

建設途中写真



本 PJ については、2012 年 2 月末現在順調に稼働しており、2008 年の稼働後ほぼ 4 年が経過しているが、性能は維持したままであり高評価を得ている。

設置例 2

設置場所	海南省	2012年2月末現在運転状況
NOx対策	SCR	-
設備容量	350MW×2基	-
稼働時期	2009年	-
還元剤	尿素	尿素
保証脱硝率	60%以上	60%以上
保証SO2/SO3酸化率	1%以下	1%以下
保証Leak NH3	3ppm以下	3ppm以下
保証時間	24,000Hr以上	稼働約3年経過

建設途中写真



本 PJ については、2009 年稼働後約 3 年が経過しているが、CFD（コンピュータによる流動解析）では判りにくいガス偏流が見られ装置面での偏流対策などの改善が必要であり、SCR 設計・施工会社にて対応を進めている段階。

当社の脱硝触媒の特徴は 40 年に渡る技術と知見に基づいた、高性能とその寿命にあり、装置上の問題が無ければ、設置例 1 のように保証期間を過ぎても性能は急激に失活することなく、その後も性能有る期間は維持できるものである。

最近の引合い PJ（標準）

設置場所	-
NOx対策	SCR
設備容量	500MW～600MW
保証脱硝率	80%以上
保証SO2/SO3酸化率	1%以下
保証Leak NH3	3ppm以下
保証時間	24,000Hr以上

最近の引合いは新設が殆どである背景から、比較的設備容量の大きいPJが多い。中国における火力発電は石炭焚きが主であり、また使用石炭も日本が使用しているものに比べると質が悪く、Ashも多いのが特徴。

従い今後のSCRに関しては、中国の石炭事情を考慮（高ダスト対応）した設備面の対策が必要であり、一方触媒も対磨耗対策を進めている。

3. 提言

日本においては、1970年代に窒素酸化物排出規制が導入されて以来、様々な課題に対して技術的な工夫が重ねられている。

上述した高ダストを含む排ガスでは、ダスト付着による触媒の劣化が懸念されるが、第3章1.3(8)に示したように、触媒形状の工夫やスートブロワの設置及び実績に基づいた装置内部やダクトの工夫等々で対策が講じられている。また、既設の設備に排ガス脱硝装置を追加する場合、新たなスペースを如何に確保するかは課題があるが、空気予熱器の上部に脱硝反応器を設置する等、空間を有効活用した設計がなされている。

発電ユニットの負荷低減時の脱硝効率低下に対しても対策を講じておくべきである。実際に、中国国内の石炭火力発電所において、夜間の低負荷運転時に排ガス温度が低下し、脱硝触媒の性能が発揮できなくなる事例が発生しているが、エコマイザのバイパスラインを經由させることで脱硝に必要な温度を維持することができる。

中国では、排ガス脱硝装置を導入する際に一般的に入札制度が採用されているが、実績や十分な技術を保有していない会社でも入札に参加しているのが現状であり、上記のような課題発生を見越して、入札仕様を作成することが重要であると考え。適切な仕様に基づいて脱硝設備が導入できれば、初期投資額はかかるものの、予見されるトラブルを未然防止することにより、維持管理コストの低減、排ガス脱硝設備の安定した運転を実現することができる。

4.2 中国における焼結機排ガス向け乾式脱硫脱硝技術の導入事例

住友重機械工業株式会社

1. 緒言

大容量の燃焼排ガスの脱硝技術は、Ti-V系の金属触媒（SCR触媒）による還元反応を利用した技術が一般的である。しかし、SCR触媒の効果を発揮するためには、300℃以上の高温が要求される。火力発電所における事業用ボイラーでは、エアヒータの上流側のガス温度が300～400℃あり、SCR触媒の効果が最も発揮できる温度領域になる。一方、製鉄所で高炉の原料となる焼



写真1 脱硫脱硝装置全景

結鉄を製造する焼結機の排ガスを処理する場合、排ガス温度がボイラーに比べ低く、通常、100～150℃程度である。したがって、焼結機排ガスにSCR触媒を適用する場合、排ガスを昇温する必要があり、そのエネルギーコストが膨大になることが知られている。近年、SCR脱硝技術に代わる脱硝技術として注目されているのが、活性炭による脱硝技術である。活性炭法は、脱硝のみならず、脱硫、脱ダイオキシン、除塵、さらには、水銀等の揮発性重金属の除去にも適用できる。本方法は、低温でのその機能が発揮されるので、日本では、とりわけ焼結機排ガス処理用として適用されてきた。中国では、太原鋼鉄有限公司が焼結排ガス用処理設備として、始めて活性炭法を導入し、2010年8月に商用運転が開始された。写真1に同会社が導入した乾式脱硫脱硝装置の全景を示す。同公司では、ほぼ並行してもう1基を導入しており、いずれも順調に稼働している。本稿では、太原鋼鉄有限公司が導入した乾式脱硫脱硝装置の概要を紹介する。さらには、近年、注目されている半乾式脱硫法にSCR脱硝法を付加したコンバインドシステムと活性炭法の維持管理費の比較についても併せて報告する。

2. 活性炭移動層による脱硫脱硝技術について

主要機器構成は、図1に示す。有害物質を除去するための吸着塔、活性炭を再生するための脱離塔、及び活性炭を循環させるためのコンベアシステムから構成されている。既設焼結機に本設備を据付する場合は、メインフロア（MB）の下流側に昇圧通風機（BUF）を設置し、BUFの下流側に脱硫脱硝設備を設置するのが一般的である。さらに、活性炭再生時に脱離する硫黄酸化物を石膏或いは硫酸等の有価物として回収する副生品回収設備を設けている。

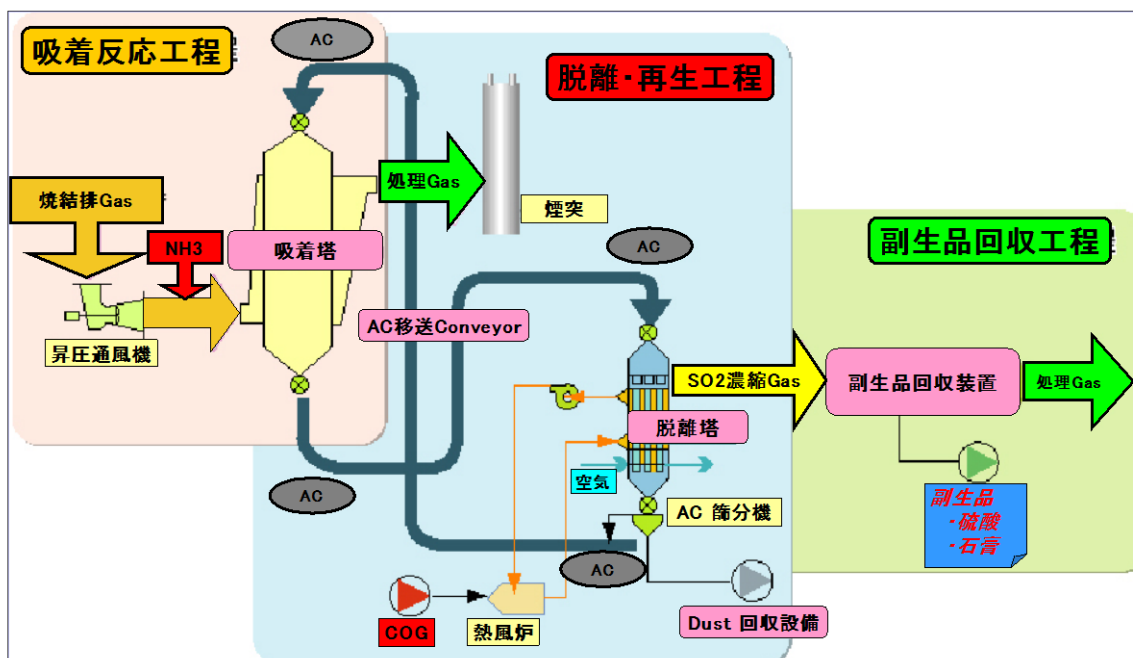


図1 活性炭式乾式脱硫脱硝プロセスの概要

本プロセスで使用している一般的な活性炭の概観を写真2に示す。平均径が9mmで、長さが10~15mmの円柱状の活性炭である。活性炭選定に当たっての重要な項目は、SO₂の吸着能力、発火点および強度である。



写真2 活性炭

3. 乾式脱硫脱硝装置設計の概要

3.1 本体設備

ここで言う本体設備とは、吸着塔、脱離塔および活性炭を循環するコンベアシステムである。まずは、吸着塔の容量を決めなければならない。つまり、活性炭の有効容量を決めなければならない。有効容量決定に必要な項目は、表1に示した吸着塔入り口排ガス条件、各有害物質の要求除去性能および使用活性炭の特性である。これらをパラメータとして吸着塔容量および活性炭循環量が決定される。次に決定された活性炭循環量からコンベアシステムの搬送能力を決定する。さらには、脱離塔の活性炭の再生に要する伝熱面積、再生後の活性炭の冷却に要する伝熱面積を決定すれば、脱離塔のサイズが決まる。これで主要設備の仕様が決定されるので、これを基に付帯設備の仕様を順次決定していく。

表1 吸着塔入口排ガス条件

項目	単位	吸着塔入口排ガス条件			
		最大値	平均値	設計値	注記
排ガス流量	m ³ N-wet/h	1,444,000	1,369,000	1,444,000	BUF Inlet
排ガス圧力	kPa		5.0	5.0	BUF Outlet
排ガス温度	°C	138	135	138	BUF Inlet
煤塵	mg/m ³ N-dry	100	90	100	
O ₂	%-dry	14.4	14.3	14.4	
CO ₂	%-dry	6*		6*	
CO	%-dry		0.6	0.6	
N ₂	%-dry		Balance	Balance	
H ₂ O	%	13	12	12	
SO ₂	mg/m ³ N-dry	815	639	815	
SO ₃	mg/m ³ N-dry		微量	微量	
NO _x	mg/m ³ N-dry	317	260	317	
HC 1	mg/m ³ N-dry		40*	40*	
HF	mg/m ³ N-dry		2.5*	2.5*	
PCDD/F	ng-TEQ/m ³ N-dry		1.5*	1.5*	
Hg	μg/m ³ N-dry		微量	微量	

3. 2 硫酸回収設備

前項のプロセス概要で、副産品として石膏或いは硫酸を挙げたが、太原鋼鉄有限公司は硫酸を選定した。通常期（春季、夏季及び秋季）の製品硫酸純度は98%である。但し、冬季は、凍結防止の観点から92.5%純度の硫酸を製造することになっている。なお、日本国内では、これまで石膏として回収するケースの方が多い。

4. 運転実績の紹介

4. 1 脱硫脱硝性能の経時変化と保証性能

活性炭は通ガス開始後、徐々に脱硫性能及び脱硝性能が向上してくる。これをオンライン賦活と称している。図2は、NH₃注入開始後の脱硝性能の経時変化を示している。脱硫率は、既に保証性能の95%を超えていることが分かる。脱硝率は、図から分かるとおりに徐々に向上し、NH₃注入開始後、約3週間で保証値の33%に達した。ちなみに一箇月経過後の2010年12月6日～10日における平均脱硫率は97%、平均脱硝率は42%であった。

保証性能と実測値を表2に示す。各性能は、通ガス開始後、約4ヶ月経過後に実施した性能確認試験結果である。全ての項目において保証性能を上回り、活性炭移動層法が多様な有害物質を含む排 Gas 処理に適用できることが証明された。また、回収された硫酸は、工業用硫酸として十分な品質を有しており、同公司製鉄所内で有効に利用されている。

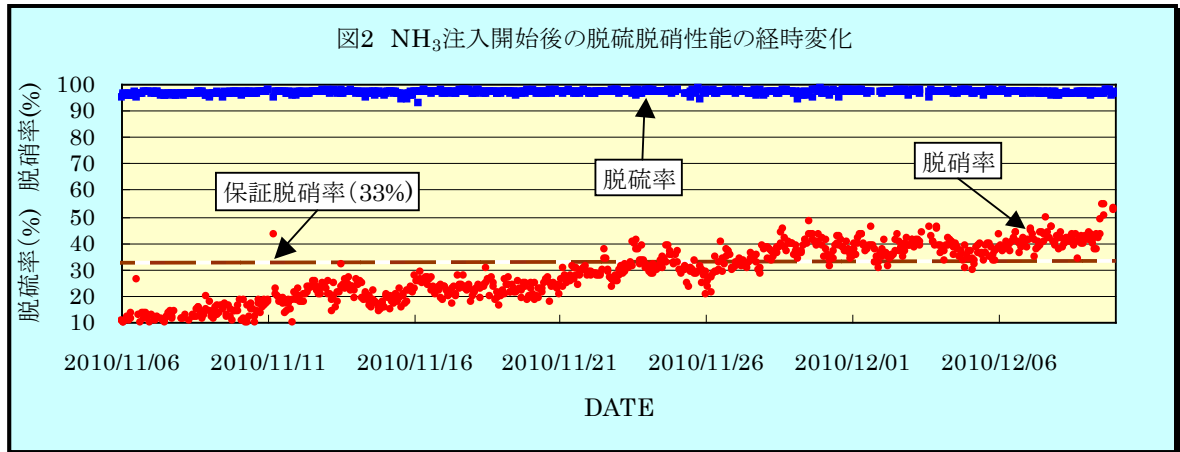


表2 保証性能と性能測定試験結果

保証項目			保証値	実測値	判定
SO ₂ (脱硫)	煙突入口濃度	mg/m ³ N-dry	≦41	7.5	合格
	脱硫率	%	≧95	98	合格
NO _x (脱硝)	煙突入口濃度	mg/m ³ N-dry	≦213	101	合格
	脱硝率	%	≧33	50	合格
煤塵	煙突入口濃度	mg/m ³ N-dry	≦20	17.1	合格
PCDD/F	煙突入口濃度	ng-TEQ/m ³ N-dry	≦0.2	0.15	合格
NH ₃ Slip	煙突入口濃度	ppm-dry	≦39.5	0.3	合格
回収硫酸	純度	%	≧98		
	等級		一等品	一等品	合格

4. 2 維持管理費用

時間平均使用量を基準として求めた維持管理費用を表3に示す。この内、活性炭粉は燃料として再利用、硫酸は、製鉄所内で使用している。したがって、年間の維持管理費用は4,880万円となり、焼結鉱 ton 当たり換算すると、9.38 元/t-s となる。なお、硫酸は、冬季における純度 92.5%の Cost を採用した。他の季節は、98%硫酸を製造できるので、更なる維持管理費用低減に繋がる。

表 3 維持管理費用試算結果

項目	消費量		費用	
	時間平均	日間	万元/日	万元/年
1 活性炭	~0.358 t/h	6.9 t/d	4.179	1,463
2 生活用水	1.20 t/h	28.8 t/d	0.109	3.83
3 工業用水	2.0 t/h	48.0 t/d	0.0182	6.34
4 循環水	250 t/h	6,000 t/d	0.186	65.1
5 圧縮空気	220 m ³ N/h	5,280 m ³ N/d	0.0422	14.8
6 窒素	1,100 m ³ N/h	26,400 m ³ N/d	0.924	323
7 蒸気	4.0 t/h	96.0 t/d	0.576	202
8 電力	4,449 kWh	106,786 kWh	5.34	1,869
9 COG	15.06 GJ/h	361 GJ/d	1.815	635
10 活性炭粉	産 0.299 t/h	7.16 t/d	-0.0716	-25.1
11 液体 NH ₃	0.092 t/h	2.22 t/d	0.710	249
12 硫酸		22.0 t/d	-1.32	-462
13 人工			0.411	144
11 補修			1.123	393
合計			13.9	4,880

5. 他方式との比較

近年、中国では、湿式脱硫法に替わり半乾式脱硫法の採用が多く見受けられるようになってきた。また、新設の焼結機のN O_x 排出規制も強化されて行くことが想定される。そこで、著者らは、半乾式脱硫法+SCR脱硝法と活性炭法のコスト比較を試みた。

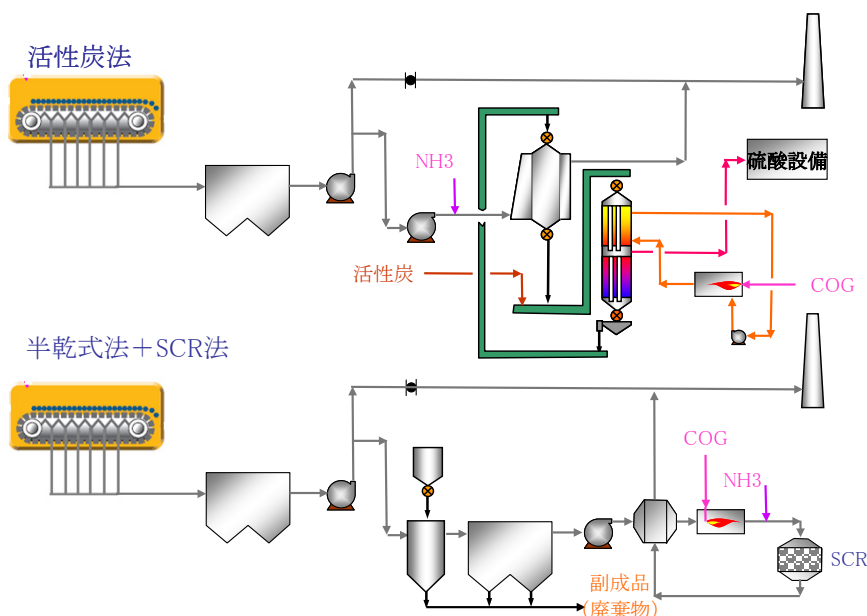


図 3 活性炭法と半乾式法の脱硝プロセスの比較

その結果、脱硫のみであれば初期投資及び維持管理費用とも半乾式脱硫法が優位であるが、半

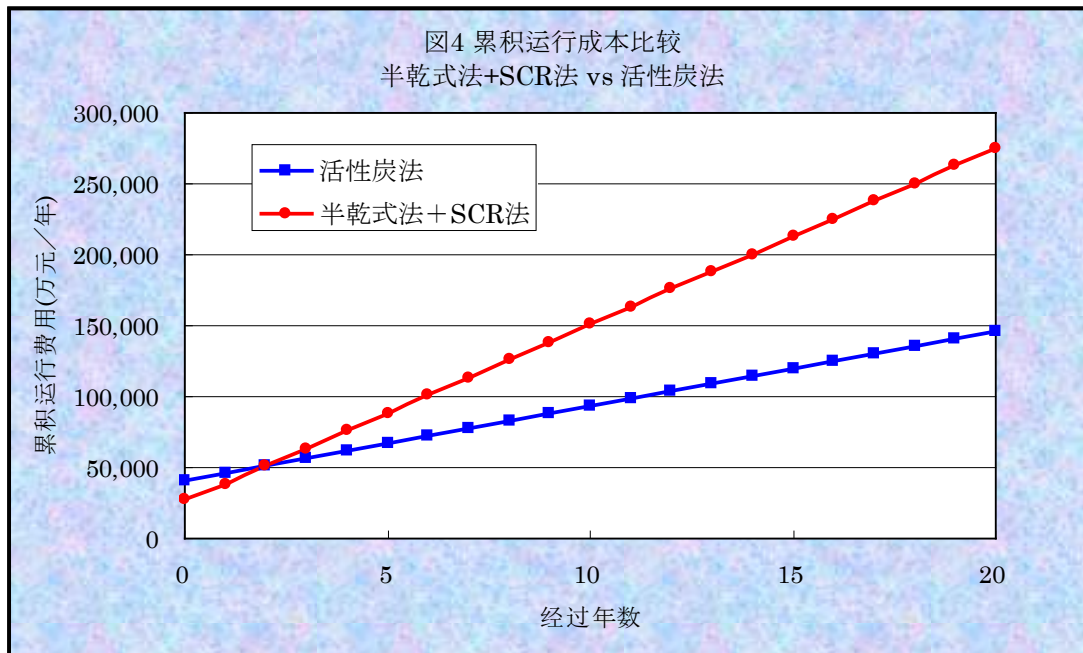
乾式脱硫法+SCR脱硝法となると、様相が変わってくる。両者のプロセスの比較を図3に示す。両者を焼結面積 600m² の焼結機排ガスに適用した場合の、維持管理費用の比較を表4に示す。活性炭法は、太原鋼鉄有限公司での実績をベースにしている。半乾式法は、著者らが中国での市場価格を調査した結果に基づいた。なお、本比較は、脱硝率 40%を達成可能なケースについて試算した。

表4 維持管理費用の比較

電力に関しては、排ガス流量に応じた排風機が必要なため、大差ない。強いて言えば、SCR触媒層の圧損分だけ、半乾式の方が電力費が高くなると言える。電力費を除くと、活性炭法では、当然のことながら補給活性炭費が維持管理費の内のおお半を占める。一方、半乾式では、COG費が全維持管理費の50%を占めることが判明した。活性炭法は、活性炭の再生用の熱源として少量のCOGを使用するのに対し、半乾式では、脱硝を効率的に行わせるため、全ガス流量を加熱しなければならない。排出CO₂量に置き換えると、活性炭法の7,000t/年に対し、半乾式法では、60,000t/年となり、地球温暖化の観点から見ても、好ましいとは言えない。次に半乾式法では、触媒劣化に伴う交換費用、バグフィルターのろ布交換費用が発生する。一方、活性炭法では、副産品の硫酸及び活性炭粉は有効利用するので収益と捉えた。以上の検討結果を合

項目	半乾式+SCR法		活性炭法	
	詳細	費用 万元/年	詳細	費用 万元/年
脱硫剤	石灰	350	活性炭	1,743
NH ₃		676		700
COG		5,640		659
N ₂		445		458
工業用水		60		18
純水		—		20
圧縮空気		24		24
蒸気		6		323
電力		2,822		2,612
触媒交換		1,980		—
ろ布交換		600		—
副産物	石膏他	142	硫酸	-678
			活性炭粉	-362
人工	12人	180	12人	180
減排収益		-465		-465
合計		12,461		5,233

計すると、活性炭法の年間維持管理費は、半乾式法の約40%程度に納まることが分かった。以上は、あくまでも維持管理費の評価で、本来は、初期投資を含めた生涯コスト(LCC:Life Cycle Cost)で比較しなければならない。そこで、著者らは、中国製作をベースとした初期投資額を検討した。その結果、半乾式法+SCR法の法が少ない初期投資額で済むことが分かった。以上の結果を基にLCCの比較を実施した。結果を図4に示す。図は、初年度に初期投資額をプロットし、その翌年から維持管理費の累積額をプロットしたものである。図から分かる通り、2年後には、半乾式法+SCR法が活性炭法の累積コストを上回ることが判明した。ライフサイクルを20年間とすると、累積コスト差は13億元となる。



6. 結語

本設備は 2008 年 8 月初頭に太原鋼鐵有限公司が住友重機械工業株式会社に発注し、建設したもので、2010 年 8 月 31 日に営業運転を開始した。吸着塔及び脱離塔の設計を住友重機械工業株式会社が担当し、その他設計、建設工事は太原鋼鐵有限公司が担当した。営業運転開始後も順調に稼働していることを報告しておく。

半乾式法+SCR 法とのコスト比較についても一例を示したが、方式選定に当たって、参考になれば幸いである。

4.3 中国における工業用蒸気ボイラの効率向上と NOx 削減事例

三浦工業株式会社

1. 工業用蒸気ボイラの現状

蒸気ボイラは、製造工場における重要な熱源として欠くことのできない設備で有る。しかしながら一方で多くのエネルギーを消費し、汚染物質を排出する設備でも有り、効率の向上を図ることはエネルギーの節約と共に、環境保護の観点からも重要である。

現在、中国では水管或いは炉筒煙管ボイラを主とし、約 45 万台の工業用蒸気ボイラが有り、その多くは予備ボイラも含め最大蒸気負荷以上の大きな容量で設備され、運転している。

ここで、図 1 は日本の工業用蒸気ボイラの稼動状況をサンプル調査した結果で有る。これより全体の約 70%が 10~50%の低負荷率の範囲で運転されていることが判り、この傾向は中国においても同様であることが確認されている。

また、図 2 は一般的な炉筒煙管ボイラ単機での負荷率と運転効率の関係を示した例であるが、低負荷率の範囲では運転効率が低下する。

このことから、蒸気ボイラの効率向上を行うにあたっては、低負荷率時の運転効率の低下を、極力小さくする事が重要な点であると考えられる。

一方、中国では現在も約 80%のボイラで、燃料として石炭が使用されており、ボイラの高効率化と汚染物質の排出削減の観点からも、天然ガスなどクリーンな燃料への転換が求められる。

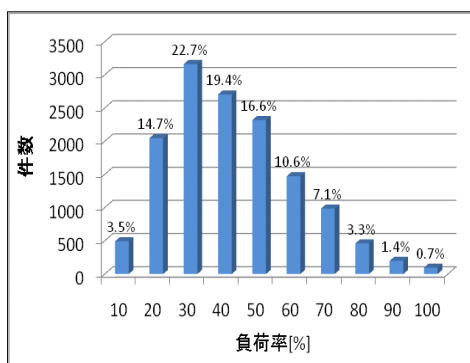


図 1 ボイラの運転状況

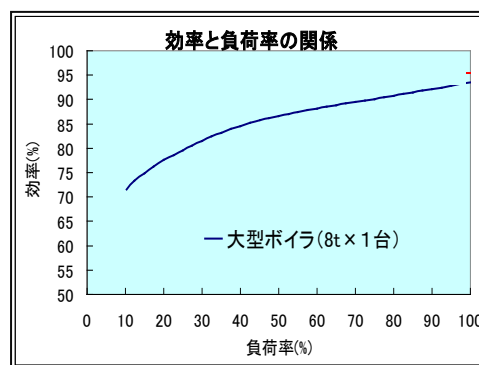


図 2 ボイラの負荷率と効率の関係

2. ボイラの省エネ診断(負荷分析)

ボイラの効率向上を行うには、現状のボイラ効率や蒸気の使用負荷変動の定量的な把握、つまり省エネ診断が必要となる。

省エネ診断には以下『日誌分析』と『負荷分析』の方法が有る。

1) 日誌分析

日誌分析は、ボイラ管理日誌の蒸気圧力や燃料、給水の使用量等のデータを整理（図3）し、グラフ化（図4）するなどして年間を通じた蒸気使用量やボイラ運転効率の状況を分析し、効率向上の改善点を把握する方法である。

年月	時刻	蒸気圧	燃料消費	給水消費	蒸気量	効率	圧力	流量	ボイラ	燃料消費	プロセ	効率	備考
12/01	04:00	3.812	2320	31760	477100	82.150	22.62	0.39	79	8.879	72.2	35	6.2 819 647
12/01	08:00	3.832	2050	30640	467200	82.700	22.70	0.39	79	7.847	81.0	35	6.2 810 610
12/01	12:00	3.840	2400	32000	480000	82.500	22.80	0.39	79	7.824	81.2	35	6.1 816 616
12/01	16:00	3.850	2350	31500	475000	82.600	22.75	0.39	79	7.828	81.2	35	6.2 816 616
12/01	20:00	3.860	2300	31000	470000	82.700	22.80	0.39	79	7.832	81.2	35	6.2 816 616
12/01	24:00	3.870	2250	30500	465000	82.800	22.85	0.39	79	7.836	81.2	35	6.2 816 616
12/02	00:00	3.880	2200	30000	460000	82.900	22.90	0.39	79	7.840	81.2	35	6.2 816 616
12/02	04:00	3.890	2150	29500	455000	83.000	22.95	0.39	79	7.844	81.2	35	6.2 816 616
12/02	08:00	3.900	2100	29000	450000	83.100	23.00	0.39	79	7.848	81.2	35	6.2 816 616
12/02	12:00	3.910	2050	28500	445000	83.200	23.05	0.39	79	7.852	81.2	35	6.2 816 616
12/02	16:00	3.920	2000	28000	440000	83.300	23.10	0.39	79	7.856	81.2	35	6.2 816 616
12/02	20:00	3.930	1950	27500	435000	83.400	23.15	0.39	79	7.860	81.2	35	6.2 816 616
12/02	24:00	3.940	1900	27000	430000	83.500	23.20	0.39	79	7.864	81.2	35	6.2 816 616
12/03	00:00	3.950	1850	26500	425000	83.600	23.25	0.39	79	7.868	81.2	35	6.2 816 616
12/03	04:00	3.960	1800	26000	420000	83.700	23.30	0.39	79	7.872	81.2	35	6.2 816 616
12/03	08:00	3.970	1750	25500	415000	83.800	23.35	0.39	79	7.876	81.2	35	6.2 816 616
12/03	12:00	3.980	1700	25000	410000	83.900	23.40	0.39	79	7.880	81.2	35	6.2 816 616
12/03	16:00	3.990	1650	24500	405000	84.000	23.45	0.39	79	7.884	81.2	35	6.2 816 616
12/03	20:00	4.000	1600	24000	400000	84.100	23.50	0.39	79	7.888	81.2	35	6.2 816 616
12/03	24:00	4.010	1550	23500	395000	84.200	23.55	0.39	79	7.892	81.2	35	6.2 816 616
12/04	00:00	4.020	1500	23000	390000	84.300	23.60	0.39	79	7.896	81.2	35	6.2 816 616
12/04	04:00	4.030	1450	22500	385000	84.400	23.65	0.39	79	7.900	81.2	35	6.2 816 616
12/04	08:00	4.040	1400	22000	380000	84.500	23.70	0.39	79	7.904	81.2	35	6.2 816 616
12/04	12:00	4.050	1350	21500	375000	84.600	23.75	0.39	79	7.908	81.2	35	6.2 816 616
12/04	16:00	4.060	1300	21000	370000	84.700	23.80	0.39	79	7.912	81.2	35	6.2 816 616
12/04	20:00	4.070	1250	20500	365000	84.800	23.85	0.39	79	7.916	81.2	35	6.2 816 616
12/04	24:00	4.080	1200	20000	360000	84.900	23.90	0.39	79	7.920	81.2	35	6.2 816 616
12/05	00:00	4.090	1150	19500	355000	85.000	23.95	0.39	79	7.924	81.2	35	6.2 816 616
12/05	04:00	4.100	1100	19000	350000	85.100	24.00	0.39	79	7.928	81.2	35	6.2 816 616
12/05	08:00	4.110	1050	18500	345000	85.200	24.05	0.39	79	7.932	81.2	35	6.2 816 616
12/05	12:00	4.120	1000	18000	340000	85.300	24.10	0.39	79	7.936	81.2	35	6.2 816 616
12/05	16:00	4.130	950	17500	335000	85.400	24.15	0.39	79	7.940	81.2	35	6.2 816 616
12/05	20:00	4.140	900	17000	330000	85.500	24.20	0.39	79	7.944	81.2	35	6.2 816 616
12/05	24:00	4.150	850	16500	325000	85.600	24.25	0.39	79	7.948	81.2	35	6.2 816 616
12/06	00:00	4.160	800	16000	320000	85.700	24.30	0.39	79	7.952	81.2	35	6.2 816 616
12/06	04:00	4.170	750	15500	315000	85.800	24.35	0.39	79	7.956	81.2	35	6.2 816 616
12/06	08:00	4.180	700	15000	310000	85.900	24.40	0.39	79	7.960	81.2	35	6.2 816 616
12/06	12:00	4.190	650	14500	305000	86.000	24.45	0.39	79	7.964	81.2	35	6.2 816 616
12/06	16:00	4.200	600	14000	300000	86.100	24.50	0.39	79	7.968	81.2	35	6.2 816 616
12/06	20:00	4.210	550	13500	295000	86.200	24.55	0.39	79	7.972	81.2	35	6.2 816 616
12/06	24:00	4.220	500	13000	290000	86.300	24.60	0.39	79	7.976	81.2	35	6.2 816 616
12/07	00:00	4.230	450	12500	285000	86.400	24.65	0.39	79	7.980	81.2	35	6.2 816 616
12/07	04:00	4.240	400	12000	280000	86.500	24.70	0.39	79	7.984	81.2	35	6.2 816 616
12/07	08:00	4.250	350	11500	275000	86.600	24.75	0.39	79	7.988	81.2	35	6.2 816 616
12/07	12:00	4.260	300	11000	270000	86.700	24.80	0.39	79	7.992	81.2	35	6.2 816 616
12/07	16:00	4.270	250	10500	265000	86.800	24.85	0.39	79	7.996	81.2	35	6.2 816 616
12/07	20:00	4.280	200	10000	260000	86.900	24.90	0.39	79	7.999	81.2	35	6.2 816 616
12/07	24:00	4.290	150	9500	255000	87.000	24.95	0.39	79	8.002	81.2	35	6.2 816 616

図3 ボイラ日誌によるデータ

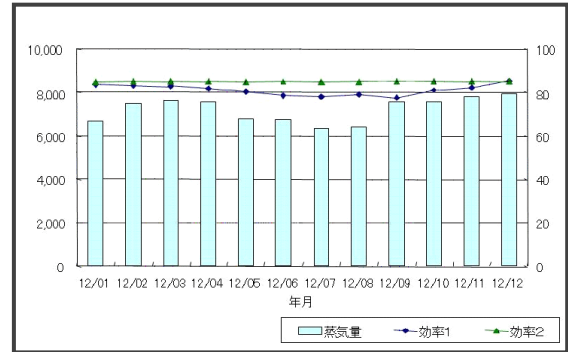


図4 データのグラフ化(見える化)

2) 負荷分析

日誌分析よりも、より詳細な蒸気の使用負荷変動を把握するためには、実機に計測機器を取り付けて負荷分析を行う。(図5)

これは水流量計、燃料流量計、蒸気圧力センサーでデータを収集し、時々刻々変化する蒸気の使用負荷等をデータ化して改善点を把握する方法である。

図6は分析事例であるが、これでは1日のうちで時間帯によって蒸気使用量に大きな変動が有ることが判る。

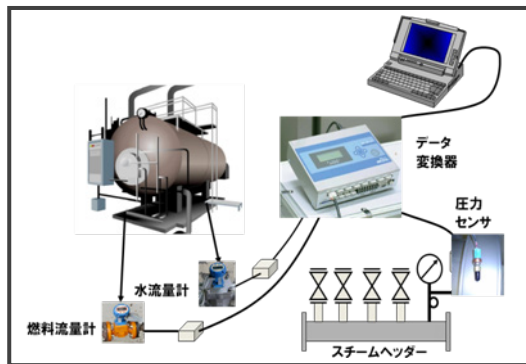


図5 負荷分析の仕組み

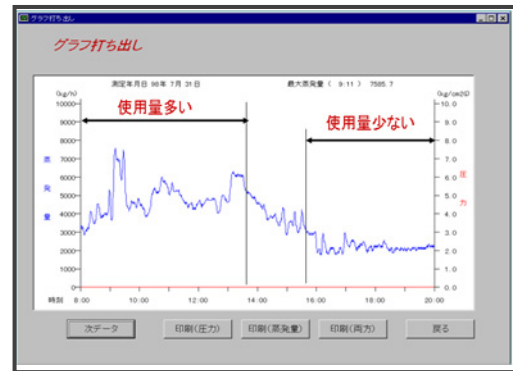


図6 データ分析例

3. ボイラ運転効率の改善

ボイラの効率向上を図るためには、高効率化(燃料転換含む)と共に、低負荷率運転時の運転効率の低下を改善することが重要である。

この運転効率低下の一番の要因は、蒸気の最大使用負荷に合わせて選定されたボイラ容量に対し実際の蒸気負荷が低く、ボイラが発停を繰り返すことで熱ロスが増えることにある。

その改善策として、日本では『小型貫流ボイラによる多缶設置システム』が広く普及し、その高い省エネ効果が認められている。

これは小型貫流ボイラを蒸気使用量に合わせて複数台設置し、蒸気負荷の変動に合わせて必要な台数のボイラを、常に効率の良い領域で運転するように自動で最適制御するものである。

(図7)(図8)

(小型貫流ボイラについて)

小型貫流ボイラは、従来の水管或いは炉筒煙管ボイラに比べ以下の特長がある。

- 高効率 (最高 98% : 日本)、全自動
- 安全性が高い
- 小型、軽量で省スペース



小型貫流ボイラ 例

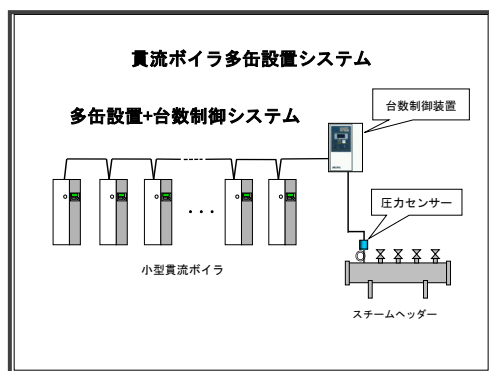


図7 多缶設置システム例

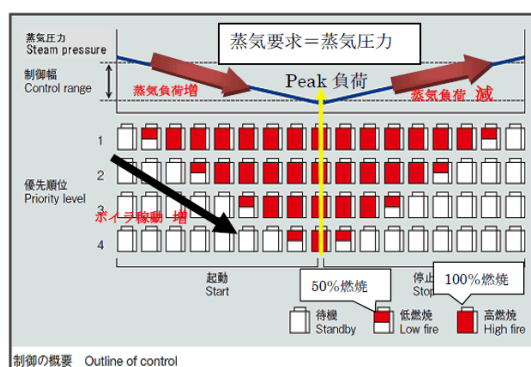


図8 燃焼制御イメージ

4. 省エネ診断のケーススタディー事例

ボイラの運転日誌が十分に整備されている場合は、その値を用いて診断を行うことが可能である。ここでは、実際の日誌分析による省エネ診断のケーススタディーとして、湖北省武漢市において比較的ボイラ(蒸気)を多用する食品・飲料製造業2社で、省エネ診断と設備更新による改善効果の試算を行った事例を示す。

日誌分析は提供された運転日誌の蒸気量、蒸気圧力、燃料使用量、稼動状況等のデータを整理し、月間、年間平均値での分析を行なうものである。以下に2社の日誌データ例を示す。

項目	時間 (2013)	時間 (2013)						
		7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7
管理装置の数値 (連続数値)	蒸気量 (吨/時)	11.8	18.6	18.5	19	19.3	11.33	7.5
	蒸気量 (吨/時)	11.8	18.6	18.5	19	19.3	11.33	7.5
日誌の数値 (毎日の数値)	煤使用量 (吨/時)	1.8	2.86	2.85	2.9	2.96	1.75	1.2
	蒸気圧力 (Mpa)	1.3	1.29	1.27	1.31	1.28	1.25	1.2
	給水温度 (°C)	105	105	105	105	105	105	105
	排気温度 (°C)	140	146	147	149	152	148	140
其他数値 (烟气自動監視数値、日平均)	排気量 (m³/日)	637086.2	653902.7	665382.7	665814.1	661555.3	629417.7	571732.7
	排気SOx濃度 (mg/m³)	120	112	168	154	133	96	51
	排気SOx濃度 (ppm)	357	332	482	447	362	278	137

項目	時間 (2013年)	時間 (2013年)						
		7.15	7.16	7.17	7.19	7.20	7.21	
管理装置の数値 (連続数値)	蒸気量 (吨/日)	63.8	72.8	76.2	59.8	66.2	30.2	65.0
	蒸気量 (吨/日)	63.8	72.8	76.2	59.8	66.2	30.2	65.0
日誌の数値 (毎日の数値)	煤使用量 (吨/日)	12.4	14.4	15.3	11.7	13.2	8.0	13.0
	蒸気圧力 (MPa)	0.94	0.97	0.95	0.96	0.95	0.95	0.96
	給水温度 (°C)	20	20	20	20	20	20	20
	排気温度 (°C)	151	155	153	154	155	156	155
其他数値 (无在线監視数値)	排気量	6.38m³/s						
	排気SOx濃度	2013年1月18日監視報告: 122.7mg/m³						
	排気SOx濃度	2013年1月18日監視報告: 245.4ppm						

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	合計
蒸気量	9,294	14,504	15,082	14,623	14,083	11,700	10,194	13,398	12,539	12,116	12,810	12,185	152,538
煤使用量	777.8	770.4	760.7	748.4	777.2	755.6	683.8	586.6	549.2	603.3	616.6	620.9	777.8
煤使用量	5,425	5,387	5,521	5,419	5,329	5,300	5,387	5,286	5,439	5,300	5,286	5,385	
煤使用量	1,640	2,496	2,563	2,479	2,364	1,885	1,698	2,172	1,980	2,012	2,102	2,041	25,437
水使用量	2,87	4,00	2,45	2,10	2,45	2,45	2,50	2,20	2,25	2,70	2,49	2,87	
水使用量	10,083	14,439	14,618	14,640	16,666	12,890	12,194	16,573	14,866	15,859	14,517	14,055	171,750
電使用量	0.63	0.60	0.62	0.66	0.66	0.67	0.64	0.65	0.65	0.65	0.63	0.54	
電使用量	53,451	67,534	77,440	78,296	70,739	67,096	53,660	59,880	60,737	65,785	61,921	51,234	796,296

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	合計
蒸気量	2444234	24195003	2707212	181094	1868716	2196333	2117608	1848411	2441603	1863507	177777	201149	26842457
煤使用量	948	948	948	948	948	948	948	948	948	948	94	948	
煤使用量	5000.0	5000.0	5000.0	5000.0	5000.0	5000.0	5000.0	5000.0	5000.0	5000.0	5000.0	5000.0	
煤使用量	667.3	669.24	405.01	380.3	448.45	548.8	408.06	421.4	518.4	435	362.86	427.5	5778.12
煤使用量	6270284	61360587	68440284	6802884	6270284	6270284	6270284	6270284	6270284	6270284	6270284	6270284	6270284
煤使用量	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	
煤使用量	1.65	1.58	1.65	1.57	1.63	1.65	1.63	1.63	1.64	1.64	1.63	1.63	1.65
煤使用量	49344	37,871	38,365	37,480	38,365	42,880	42,880	38,480	43,974	38,471	38,793	38,368	475,548
煤使用量	69.7	76.38	72.72	71.77	77.82	90.3	110.32	97.4	97.98	91.45	72.18	71.21	81.88
煤使用量	0.7887	0.8723	0.8203	0.8541	0.8441	0.798	0.7906	0.7432	0.7925	0.7632	0.8203	0.864	0.800779
煤使用量	28,008	28,105	28,350	28,480	28,568	28,678	28,689	28,760	28,900	30,010	30,105	30,105	354,483

(Y 社データ例)

(H 社データ例)

4. 1 省エネ診断ケーススタディー

2社より提供された運転日誌データの分析を行い、現行ボイラの平均蒸発量や運転効率等を把握すると共に、ガス焼き貫流ボイラの多缶設置システムへ更新した場合の試算を行なった。

1) 食品製造業 Y社実施例

<診断結果と更新による試算>

	省エネ診断結果(現行ボイラ) 改善シュミレーション	更新による試算
--	------------------------------	---------

(ボイラ仕様)

型式	石炭焼き水管ボイラ(火格子式)	ガス焼き小型貫流ボイラ
燃料種	石炭	天然ガス
台数	1台	7台
定格蒸発量	25 ton/h	4 ton/h
設備能力	25 ton/h	28 ton/h
最高蒸気圧力	1.6 MPa	2.0 MPa
設計効率	78 %	95 %
付帯設備	節炭器、空気予熱器、脱硫装置	節炭器

(ボイラ運転状況)・・・日誌による

蒸気量 (年間)	152,539 ton/year	←
燃料使用量 (年間)	25,437 ton/year	11,539,946 m ³ N/year
常用蒸気圧力	1.35 MPa	←
給水温度	105 °C	←

燃料発熱量	5,200 kcal/kg	8,000 kcal/m ³ N
排ガス NOx 濃度	173 mg/m ³	112 mg/m ³
排ガス SOx 濃度	369 mg/m ³	7 mg/m ³

(分析データ)

平均蒸発量	21,186 kg/h	←
平均運転効率	64.7 %	92.7 %
平均負荷率	85 %	—
エネルギー使用量	553,692 MJ/year	386,450 MJ/year
NOx 排出量	62,137 kg/year	16,256 kg/year
SOx 排出量	132,535 kg/h	1,016 kg/h
CO ₂ 排出量	52,400 ton/year	21,695 ton/year

- ボイラ及びデータ管理は良好であった。
- 分析は提供された運転日誌の年間データを用いて行なった。
- ボイラは比較的高負荷率で連続運転されており、運転効率の面で条件は良いが、実際の平均効率は 64.7%と、設計効率を 13.3%下回る低い値であった。
- ガス焼き貫流ボイラ 7 台に置き換えた場合、同一条件で運転効率 92.7%が期待される結果となった。
- 石炭焼きボイラのため、現行の設備は NOx、SOx の排出濃度が高い。

2) 飲料製造業 H社実施例

<診断結果と更新による試算>

	省エネ診断結果(現行ボイラ) 改善シュミレーション	更新による試算
--	------------------------------	---------

(ボイラ仕様)

型式	石炭焼き水管ボイラ(火格子式)	ガス焼き小型貫流ボイラ
燃料種	石炭	天然ガス
台数	2 台	4 台
定格蒸発量	15 ton/h	2 ton/h
設備能力	30 ton/h	8 ton/h ※
最高蒸気圧力	1.25 MPa	1.0 MPa
設計効率	—	95 %
付帯設備	節炭器、脱硫装置	節炭器

(ボイラ運転状況)・・日誌による

蒸気量 (年間)	27,000 ton/year	←
燃料使用量 (年間)	5,000 ton/year	2,112,323 m ³ N/year
常用蒸気圧力	0.95 MPa	←

給水温度	90 °C	←
燃料発熱量	5,200 kcal/kg	8,000 kcal/m ³ N
排ガス NOx 濃度	123 mg/m ³	68 mg/m ³
排ガス SOx 濃度	245 mg/m ³	9 mg/m ³

(分析データ)

平均蒸発量	3,082 kg/h	←
平均運転効率	59.6 %	91.7 %
平均負荷率	21 %	—
エネルギー使用量	108,836 MJ/year	70,737 MJ/year
NOx 排出量	8,684 kg/year	1,720 kg/year
SOx 排出量	17,297 kg/h	228 kg/h
CO ₂ 排出量	10,300 ton/year	3,971 ton/year

※更新案の設備容量は平均蒸発量に対し2倍の安全率で設定した

- ボイラ及びデータ管理は良好であった。
- 分析は提供された運転日誌の年間データを用いて行なった。
- 使用する蒸気量に対し設備能力が大きく、ボイラの平均負荷率は21%であった。
従って、放熱損失等が大きくなり、平均運転効率は59.6%と低い値であった。
- ガス焼き貫流ボイラ4台に置き換えた場合、同一条件で運転効率91.7%が期待される結果となった。
- Y社同様石炭焼きのため、現行の設備はNOx、SOxの排出濃度が高い。

4. 2 ボイラ更新による予想効果

省エネ診断結果をもとに、現行設備を高効率貫流ボイラが多缶設置システムに更新し、合わせて燃料を天然ガスに転換する条件でシュミレーションを行なった結果、以下の様な予想効果が得られた。

これより、大幅な運転効率向上とNOx他の排出削減が期待され、中国の工業用ボイラの省エネルギーと環境保全に有効である事がわかる。

<改善案試算による効果>

項目	Y社	H社
運転効率	64.7%⇒92.7% (28 point 改善)	59.6%⇒91.7% (32.1 point 改善)
エネルギー使用量	30 % 削減	35 % 削減
NOx 排出量	74 % 削減	80 % 削減
SOx 排出量	99 % 削減	99 % 削減
CO ₂ 排出量	59 % 削減	61 % 削減



4. 3 省エネ診断及びシステム導入の課題

- ボイラ設備の現状把握（診断）を行なうためには、NOx 測定も含めてボイラの運転記録（日誌データ）を確実に採ることが重要である。
- 蒸気負荷変動まで含めた分析と改善を行なうためには、季節的な蒸気使用量の変化や、蒸気量の日間変動も含めたより詳細な日誌データの記録、或いは負荷分析を行なう必要が有る。
- 貫流ボイラの多缶設置システム導入に際しては、天然ガスへの燃料転換によるランニングコスト（燃料費）増加が導入の障壁となる。従って、省エネと環境保全を進めるためには、補助制度等普及のための有効な施策が求められる。

5. 中国でのボイラ効率向上の実施例



小型貫流ボイラの多缶設置システムによる、ボイラ設備の効率向上と環境改善の実施例を以下に示す。(燃料転換を含む)

1) 醸造メーカーの実施例（燃料：石炭⇒天然ガス）



	改善前	改善後
設備全容		
ボイラ型式	炉筒煙管ボイラ	小型貫流ボイラ
ボイラ容量	10 ton/h	2 ton/h
ボイラ台数	3 台	12 台
燃料	石炭	天然ガス
運転効率	72 %	93 % (29%改善)
燃料費削減率	- ※	
CO ₂	26,888 ton/年	9,826 ton/年 (63%削減)
SO _x	43,184 kg/年	594 kg/年 (99%削減)
NO _x	43,184 kg/年	7,787 kg/年 (82%削減)

※ 石炭焼きボイラは燃料費以外の費用割合が大きいため省略した。

2) ホテルの実施例 (燃料: 柴油⇒天然ガス)

	改善前	改善後
設備全容		
ボイラ型式	炉筒煙管ボイラ	小型貫流ボイラ
ボイラ容量	7 ton/h	2 ton/h
ボイラ台数	3 台	3 台
燃料	柴油	天然ガス
運転効率	82.2 %	91.2 % (11%改善)
燃料費削減率	55 %	
CO ₂	3,355 ton/年	2,145 ton/年 (36%削減)
SO _x	4,705 kg/年	56 kg/年 (99%削減)
NO _x	6,274 kg/年	1,700 kg/年 (73%削減)

3) 製造業の実施例 (燃料: 柴油⇒柴油)

	改善前	改善後
設備全容		
ボイラ型式	炉筒煙管ボイラ	小型貫流ボイラ
ボイラ容量	6 ton/h	2 ton/h
ボイラ台数	2 台	6 台
燃料	柴油	柴油
運転効率	85.0 %	92.5 % (9%改善)
燃料費削減率	9 %	
CO ₂	7,438 ton/年	6,838 ton/年 (8%削減)
SO _x	9,852 kg/年	9,057 kg/年 (8%削減)
NO _x	18,077 kg/年	7,353 kg/年 (59%削減)

注記

1. 汚染物質の排出量は、上海市「ボイラ大気汚染物排出基準」による排出基準値を用いて算出した。
2. 改善前後の設備稼働状況は加味されていない。

以上の実施例からもわかるように、省エネ診断を行い適切な設備改善を実施することにより、ボイラの運転効率は確実に向上することがわかる。

とりわけ工業用の中小型石炭焚きボイラは、一般的に他の燃料を使用するボイラと比べて運転効率が低いとされているので、より大きな効果が期待される。

また、天然ガスへの燃料転換と合わせて設備改善を行えば、NOx を始めとした環境汚染物質の大幅な削減が期待され、環境改善に資するものである。

6. 日本の工業用ボイラの低 NOx 技術

工業用ガス燃料ボイラの低 NOx 化技術のなかで、ボイラ構造と燃焼の最適化による低 NOx 化技術を紹介する。

(ノンファーネス缶体と大型予混合バーナ技術)

一般的にボイラの小型化、高出力化に伴い燃焼室容積に対する燃焼熱発生量(燃焼室熱負荷)が増大し、燃焼室内火炎温度が上昇することでサーマル NOx が増加する。

本技術は、燃焼室が無い角型ノンファーネス缶体に大型予混合バーナを組み合わせ、水管群空間で燃焼反応と伝熱作用を同時に進行させるものである(図 9)。

これにより、燃焼火炎温度が低下し、サーマル NOx の発生を低減することが出来る。

更に、バーナのガスとエアの混合を改良し(図 10)、均一な燃焼を行う技術と合わせて、NOx 値を大幅に削減することが可能となる。

以上の技術により、日本では天然ガス燃焼で NOx 値 25ppm 以下 (O₂=0%換算値) という低 NOx を実現したボイラが実用化されている。

これは中国の「鍋炉大気汚染物排放標準 GB13271-2001」による NOx 値 400mg/m³ (195ppm) 以下 (O₂=3.5%換算値) は勿論、最も厳しいとされる北京市の基準値 150mg/m³ (73ppm) 以下 (O₂=3.5%換算値) をも大幅にクリアする性能である。

依然石炭燃焼ボイラが多く、汚染物質排出による大気汚染が深刻になりつつある状況では、燃料転換と共にこのような高度な環境対応技術の導入が有効であると考えられる。

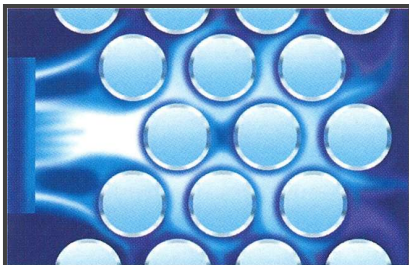


図 9 ノンファーネスボイラの燃焼イメージ

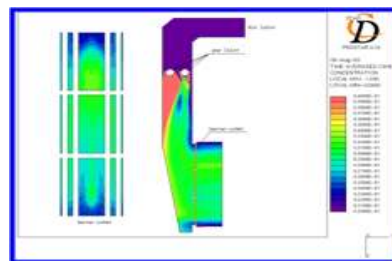


図 10 ミキシング解析例

4.4 NO_x モニタリングの原理と中国でのモニタリング技術導入事例

株式会社堀場製作所

1. 火力発電所での固定発生源排ガス連続計測システム（CEMS）の応用事例

日本における石炭火力発電所は、殆どが輸入石炭に依存し低コストであるが、硫黄分を含み多くのばいじんを発生するので、多くの環境保全対策がなされている。発電プラントに付属する環境対策設備として、脱硝装置（De-NO_x Device）、電気集塵機（Electric Precipitator, E P）脱硫装置（De-SO_x Device）および煙突などで構成される。また、多くの制御用又は監視用排ガス分析装置が設置される。ボイラー出口では燃焼管理用酸素センサおよび一酸化炭素濃度計が設置され、煙突入口では環境規制監視用排ガス連続計測システム（CEMS）が設置される。

火力発電所煙突入口では、排ガス中多成分ガス計測装置、ダスト濃度計、流量計及びテレメータなどによる CEMS を構成する。図 1 は、排ガス連続計測システム（CEMS）の例を示す。

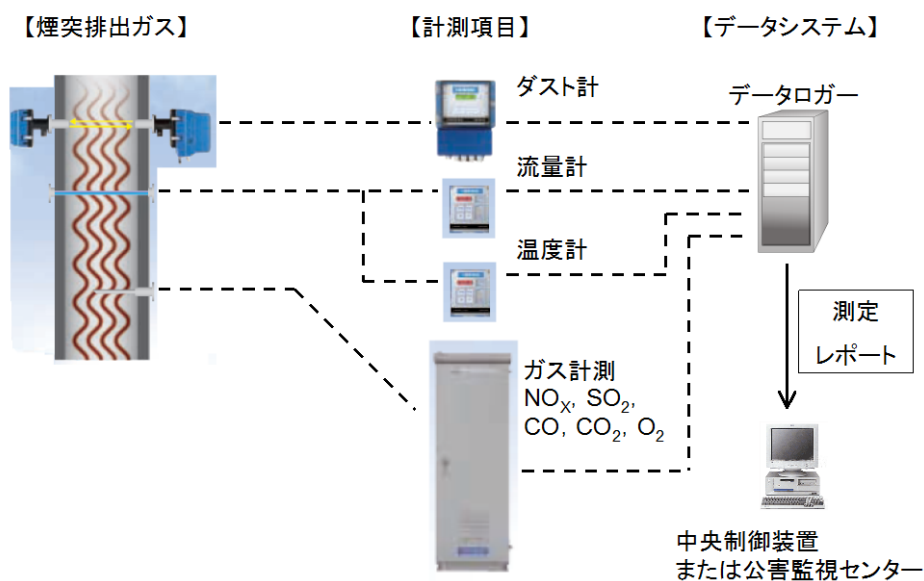


図 1 排ガス連続計測システム（CEMS）の例

非発散型赤外線吸収法や化学発光法原理で NO_x 測定する場合には、排ガス中の NO₂ はコンバータで NO に還元され測定する。高濃度の NO₂ を対応する為に、大型 NO_x コンバータが必要となる。

高ダストの排ガスをサンプリングする対策について、ブローバック用サンプリングプローブ及びブローバックパネルを使用する必要がある。

SO₃ ミストキャッチャを採用すれば、配管閉塞などのトラブルを防ぐことができる。SO₂ 計の

リークアンモニアによる損失を低減する NH₃ スクラバを用意する。

図 2 は、中国山東省に火力発電所水平煙道で CEMS のサンプリングスポットを示している。



図 2 中国某火力発電所水平煙道で CEMS のサンプリングスポット

今まで、中国では重要固定汚染源で数多く CEMS の設置によって、大気汚染物質 (SO₂, NO_x, ダストなど) の排出監視に大きく貢献した。特に非分散赤外線吸収方式のガス分析計が半分以上採用されていて、その信頼性の高さ、校正及び維持管理の便利さなどのメリットが現場で証明され、活躍している。

2. 脱硝設備出口のリーク NH₃ 監視モニタ

火力発電所選択性触媒還元式 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 脱硝設備出口のリーク NH₃ 監視モニタの応用について紹介する。

本装置は、NH₃ 注入脱硝装置 (SCR) の出口におけるリーク NH₃ を検出するために使用する。

排ガス条件により、直接法および間接法がある。微量 NH₃ 濃度の検出は、触媒を用いる間接法が実用化されている。この方法は微量の NH₃ を触媒によって他の物質に変化させたときの NO_x 濃度の変化量を検出して、NH₃ 濃度として計測する方法である。一方、直接計測する方法も検討されている。

[間接測定法]

脱硝設備出口排ガスは、一般に多量の水分を含み酸性ガス雰囲気になっており微量の NH₃ は SO₃、SO₂ および NO₂ などの酸性ガスと容易に中和反応を起こして、アンモニウム塩を生成して正確な NH₃ 濃度の測定ができない。これの対策として、煙道内に高温に加熱した NH₃ 変換コンバータユニットをプローブ先端部に設置して NH₃ を触媒反応により他の物質に変換させることで前後の NH₃ と等モル反応で変化した NO_x 濃度から NH₃ 濃度を計測する方法である。

[還元型および酸化型測定方式の測定原理]

還元または酸化触媒を用いて減少又は増加した NO_x 量を差量法により測定して NH₃ 濃度として計測する方法で、NH₃ ガスは排ガス成分と反応し易くサンプリングができないので、採取点部に触媒カラムを収納した反応器を煙道内に挿入して、触媒カラムラインと無触媒ラインの両ラインについて等流流量吸引サンプリングを行い、各ラインに設置した NO_x 濃度計信号から演算を行う。また、1 台の検出器を用いた測定セルに交互導入して両ラインの NO_x 濃度差を信号として取出す方法はリアルタイム信号が得られ、かつ高感度計測が可能である。いずれの方法も直接法の問題点を解決し、長期の安定性に優れている。

触媒管部は煙道内に近接して設置しており、試料ガス中微量の NH₃ 濃度は触媒管に流入するまで、殆ど吸着や化学反応により変化しないので正確な NH₃ 測定が可能である。

[特徴]

還元触媒方式（触媒温度約 350 °C）は、石炭や重油燃焼ボイラーの脱硝装置のリーク NH₃ 監視に用いる。還元型触媒を用いてアンモニアと窒素酸化物の脱硝反応により、触媒を通過したラインの窒素酸化物濃度と触媒を通過しないラインの窒素酸化物濃度を測定し、その差量からアンモニア濃度を得る方式である。

[2 段クロスモジュレーション方式による高感度計測]

触媒ラインと非触媒ラインの NO_x 濃度差が NH₃ 濃度であるから、試料ガスを煙道内から同じプローブ管から吸引し、一方は NH₃ 触媒ラインを他方は触媒を用いないラインをいずれも同じ流量で吸引、測定することが原則である。NH₃ 触媒ラインおよび触媒なしラインの両ラインの流量および流路容積の相違は指示誤差の原因になりやすく、また分析計を 2 台で同時計測する場合はいずれも高感度計測を行っており、わずかの指示ドリフトや器差による計測誤差が大きくなる。また、両ラインの多少の応答遅れや NO_x 濃度の急な変化が発生すると両ラインの差量誤差が大きくなるので、1 台の検出器を用いたクロスモジュレーション方式による方法が有効であることが判った。また、大気比較ガスラインを追加した 2 段クロスモジュレーション方式を採用することで、1 台の分析計で NH₃ および NO_x の同時測定を行う。

図 3 は、NH₃ および NO_x が同時計測を行う 2 段クロスフローモジュレーションのフローシステムを示す。

また、図 4 は(株)堀場製作所の中国河北省の火力発電所脱硝設備出口のリーク NH₃ 監視モニタを示す。

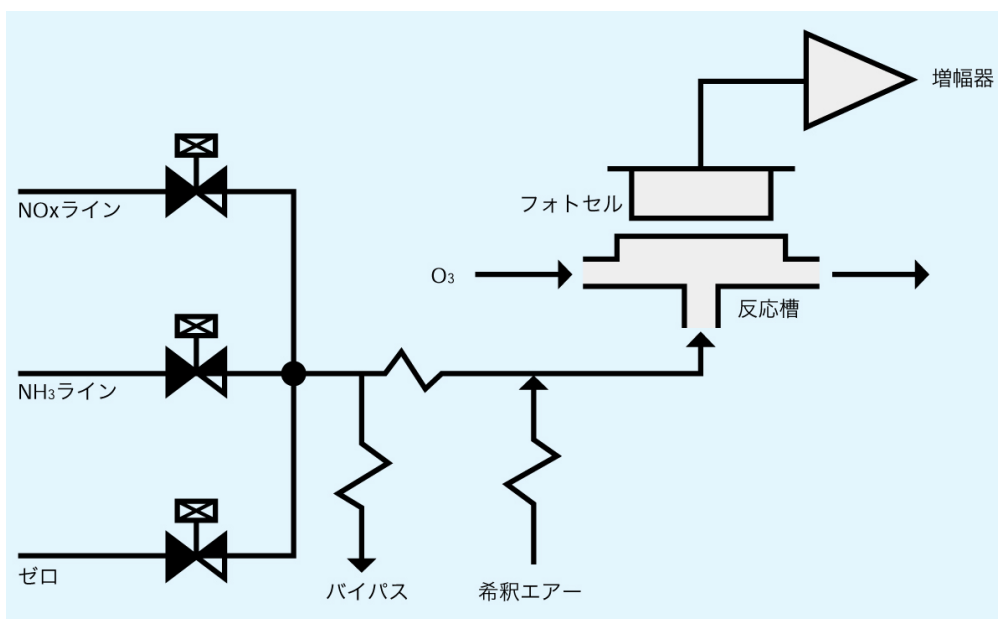


図3 NH₃及びNO_xを同時計測フローシステム



図4 中国某火力発電所脱硝設備出口のリークNH₃監視モニタ

高感度のNH₃連続計測方式として、高い信頼性を持っている。さらにCEMSと同じ非分散赤外線吸収方式のガス分析計が採用されているので、維持管理が便利である。過量コスト削減及び高い濃度のNH₃による塩類発生を防止するために、適量のNH₃導入を維持する役割を果たしている。

3. CEMSの計測データに対する検査

CEMS 計測データの品質保証・品質管理 (QA/QC) として、CEMS 設置の後にサンプリング位置、設置状況や計測データの正確さなどに対して、検収作業が必要である。さらに、CEMS 日常計測の期間に、定期的なチェックも必要である。CEMS ガス分析計の NO_x 、 SO_2 、 CO 、 CO_2 及び O_2 計測のチェックには、このガス分析計と同等な感度や正確さを持つ計測方法が必要であり、一般的にポータブルガス分析計がよく利用されている。

現在よく利用されているポータブルガス分析計の計測原理は、主に光学式と定電位電解法が主流である。特に光学式ポータブルガス分析計は CEMS ガス分析計とは同じ計測原理である。 NO_x 計測は、高感度な化学発光法または非分散型赤外線吸収法が利用されていて、一般的に SO_2 、 CO 、 CO_2 を計測する為に非分散型赤外線吸収法が利用されている。 O_2 の計測は、磁気ダンベル式またはジルコニア式がよく利用されている。光学式ポータブル分析計のメリットは、感度、正確さや安定性がよく、サンプルガス中の干渉成分に強く、メンテナンス費用が低いなどの特性を持っている。定電位電解法方式の計測機器と比較して、計測データのドリフトが安定しているのも、特に長時間の計測に適している。また検出器の寿命が長く、10 年以上も使える。定電位電解法ポータブルガス分析機器のメリットは、低価格、コンパクトである。但し、光学式の CEMS ガス分析計をチェックするには、感度、正確さ及びドリフトなどの特性が CEMS ガス分析計より低いので、標準機としての使用には適さない。

また CEMS ガス分析計の比較テストを行う時に、特にサンプルガスの湿度が高い場合や計測時間が長い場合には、電子クーラーユニットを用いて、サンプルガスの除湿が必要である。図 5 は、(株)堀場製作所の光学式ポータブルガス分析計 (HORIBA PG-350) の写真である。



図 5 光学式ポータブルガス分析計の一例

公定法として信頼性が高い計測原理を採用しているのも、光学式ポータブルガス分析計は CEMS の正しい計測のために使用される。重要ツールとして CEMS のガス計測データの QA/QC に貢献できる。特に脱硫、脱硝の後に、低い濃度の SO_2 や NO_x の計測に適用している。

4. 計測データの運用とシステム機器

日本における計測データの運用の一例を紹介する。

工場内固定発生源の排ガス計測値は濃度出力信号として中央管理室のデータ処理装置に入力され、データ記録、統計処理、帳票作成、トレンドデータ表示などに処理され保管される。これらの環境データは、社内環境設備の安定動作の記録、性能や効率把握、他の設備機器データとの関連をチェック、環境規制値との整合性の判断などを行なう。また、自治体へ監視データの報告義務、周辺地域と締結した公害防止協定によるデータの開示などに利用する。発生源設備からの計測データおよび関連データの流れを示したもので、工場内中央管理室のデータ処理装置で利用目的に応じたフォーマットに整理、加工などの情報処理が行なわれ対外的用途に伝送される。図6は排ガス計測データの流れと運用例を示す。

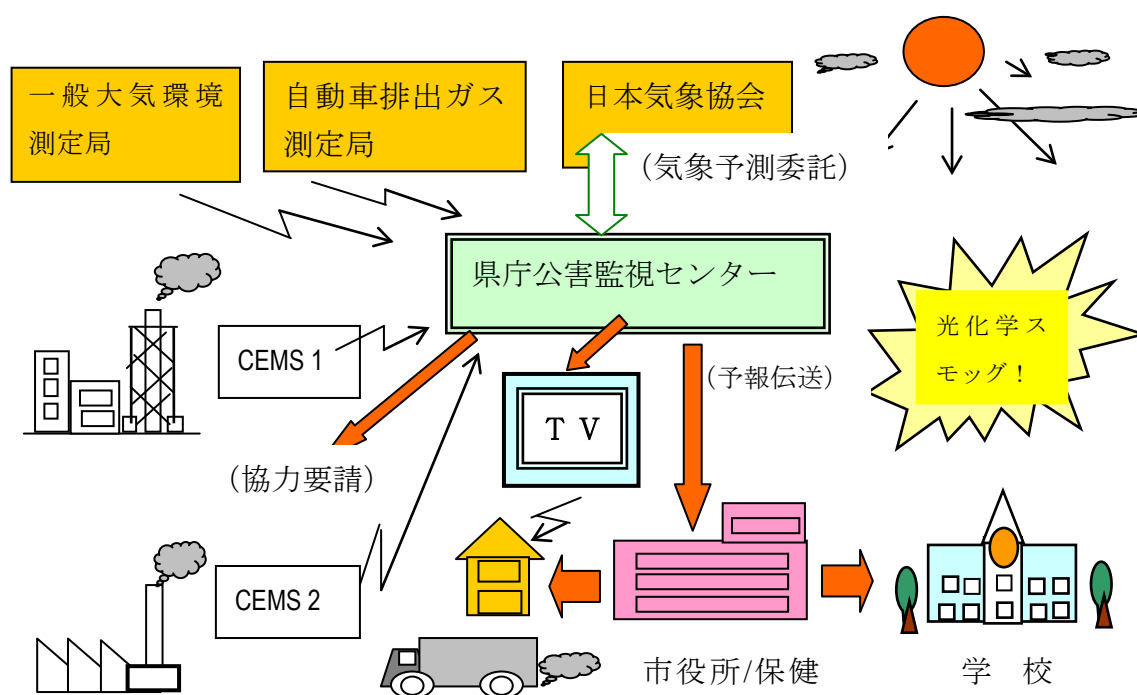


図6 排ガス計測データの流れと運用

参考文献

1. 環境自動連続監視技術、化学工業出版社、2008年(中国語)
2. Engineering technical specification of flue gas selective catalytic reduction denitration for thermal power plant, HJ562-2010, Ministry of Environmental Protection of People's Republic of China, 2010(中国語)

4.5 光触媒技術を活用した大気中 NO_x の削減事例

TOTO 株式会社

1. 光触媒塗料「ハイドロテクトカラーコート ECO-EX (TOTO)」による NO_x 削減事例

光触媒技術は、固定発生源の窒素酸化物 (NO_x) 対策のように明確に窒素酸化物の排出削減量をモニタリングすることは難しいものの、NO_x を浄化し削減することは日本国内や欧州で広く認められている。さらに、光触媒はもうひとつの汚染ガスである硫黄酸化物 (SO_x) も浄化し削減する*ことができる。

このように、光触媒を応用することで、広く空気環境の改善に繋がると考えられる**。

※ISO22197-1 に準拠し、試験ガスに SO₂ を用いて変えて評価した結果、SO_x 除去量は

1.1 μmol であった。

評価サンプル：ハイドロテクトカラーコート ECO-EX 塗板

評価機関：財団法人 化学物質評価研究機構

※※近年の観測で PM_{2.5} などの微小粒子状物質の二次粒子について、SO₄²⁻ や NO₃⁻ など SO_x や NO_x の酸化物が構成成分であることが報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。

また、光触媒を応用した空気浄化には次のような特徴・メリットがある。

- 1) 化石燃料由来のエネルギーを利用した方法とは異なり、地上に降り注ぐ太陽光や雨といった自然エネルギーを有効に利用した環境にやさしい浄化方法である。
- 2) 特別な装置を準備する必要がなく、通常の塗料や外壁材と置き換えて利用することで、その後は永続的に空気を浄化する。

ことをあげることができる。

今回、光触媒を応用した塗料「ハイドロテクトカラーコート ECO-EX (メーカー：TOTO)」による NO_x 削減について、武漢市及び日本国内の事例を紹介する。

1-1. 武漢市環境保護科学研究院・別院での応用事例

NO_x（窒素酸化物）浄化能力を有する光触媒塗料 ハイドロテクトカラーコート ECO-EX（TOTO）と一般塗料を塗り分けた壁面を準備した。この壁面近傍の濃度を測定し、光触媒塗料のNO_x浄化を確認した。さらに壁面の硝酸イオンを回収しNO_x浄化効果を確認した。

実施例（1）武漢市環境保護科学研究院・別院

① NO_x 濃度測定

測定日 : 2012年12月11日、12日、18、19日

測定環境 : (天候)曇り時々晴れ、(気温)4℃~9℃、(紫外線強度)30~100μW/cm²

測定方法 : NO_x濃度を直接測定

測定器 : 化学発光式窒素酸化物濃度測定器 APNA-370 (堀場製作所)

測定場所 : 武漢市環境保護科学研究院・別館の壁面付近



図1. 測定対象壁 (2012年7月中旬 施工)

(武漢市環境保護科学研究院・別館)

光触媒塗料 : ハイドロテクトカラーコート

ECO-EX (TOTO)

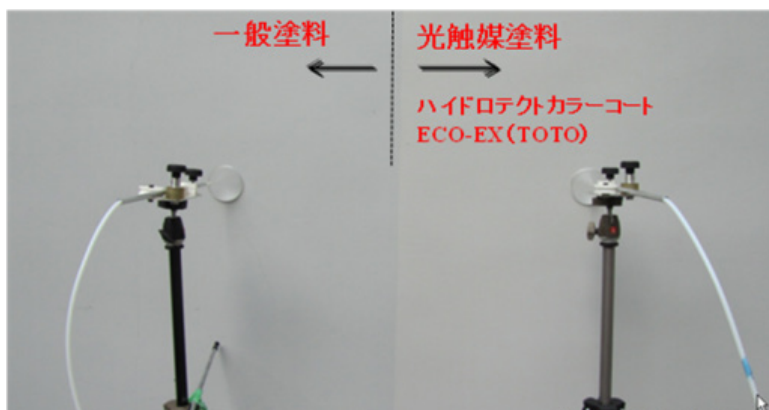


図2. サンプルング ~ 壁面近傍 (吸気口と壁面の距離 約1mm) の空気をサンプルング

光触媒塗料「ハイドロテクトカラーコート ECO-EX (TOTO)」と一般塗料の壁面近傍のNO_x濃度を同時に測定した。一般塗料はNO_x浄化機能を有していないため、一般塗料壁近傍の空気濃度と光触媒塗料「ハイドロテクトカラーコート ECO-EX (TOTO)」の壁近傍の空気濃度を測定することで、両者の差から光触媒塗料のNO_x浄化の効果を確認できる。



図3. 窒素酸化物濃度測定装置 APNA-370 (堀場製作所)

測定結果

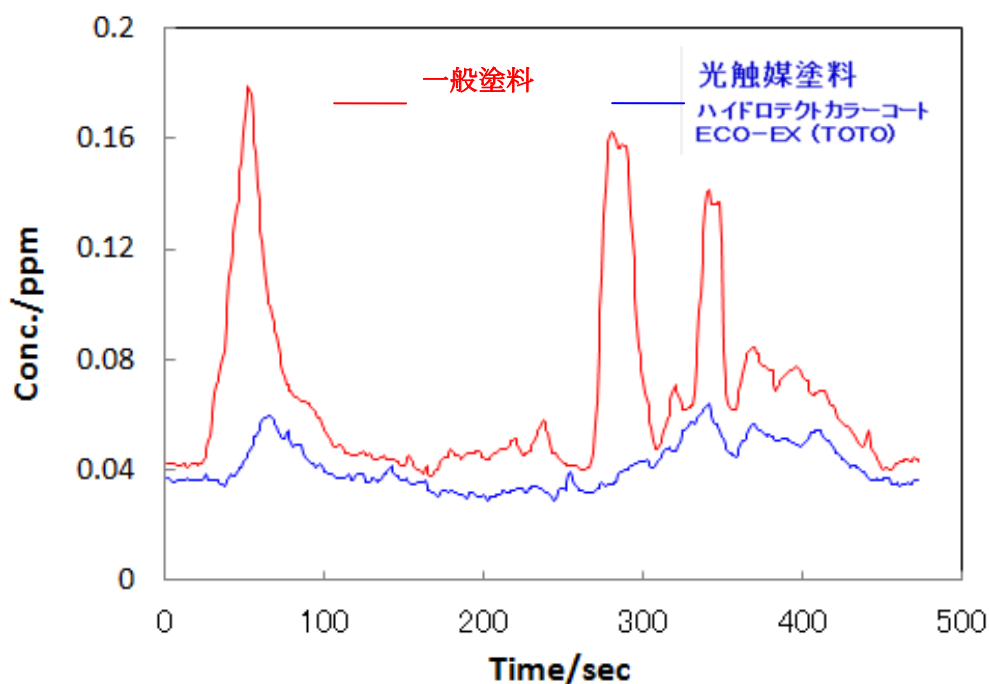


図4. 壁面近傍のNO_x濃度 (測定日: 2012.12.12)

図4より、ハイドロテクトカラーコートECO-EX (青ライン) の濃度は一般塗料 (赤ライン) に比較して低い濃度となった。図4で最大75%、測定値平均で25%のNO_x削減効果であった。この結果から、光触媒反応により空気が浄化されていることが確認できた。図4のNO_x濃度はNO₂とNO濃度の和であるが、これらNO₂とNOの濃度推移を図5および図6に示した。この2つの図から、NO₂濃度に対するNO濃度の比を求めると約30~60%で推移している。このことから、図4でみられる急激なNO_x濃度の上昇について考えると、高濃度の空気塊について、壁付近で発生した自動車排気ガスなどが原因ではなく (排出源から排出された直後

のNO_xはNOが主成分であるため、図5と図6の値は逆転すると考えられる)、比較的遠方の排出源で排出され、サンプリング場所に到達する間にNO₂への自然酸化が進んだ空気塊であると考えられる。高濃度のNO_x含む空気塊が風向などが原因で間隔をおいて順次流れてきている状態であると考えられる。

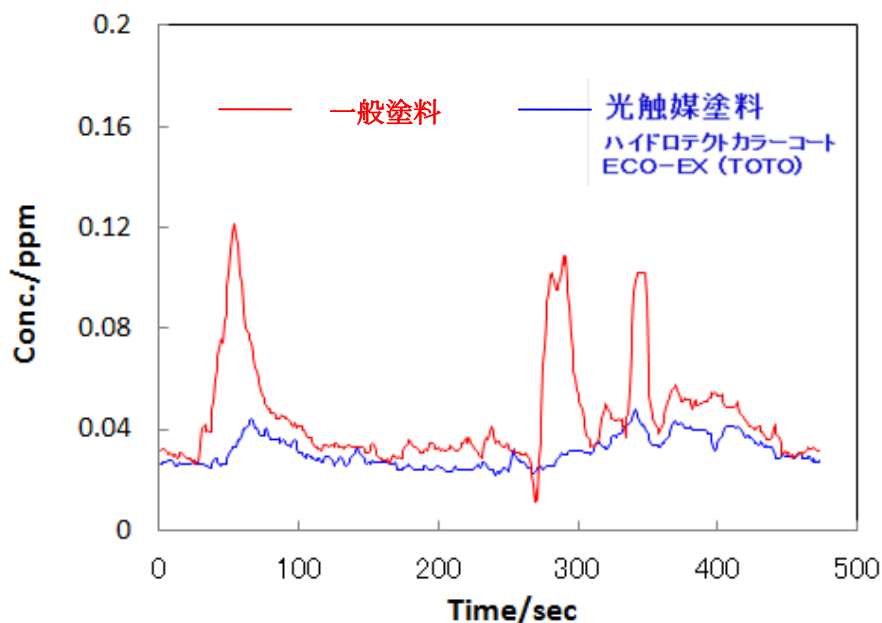


図5. 壁面近傍のNO₂濃度

(図4 NO_x濃度中のNO₂濃度、測定日：2012.12.12)

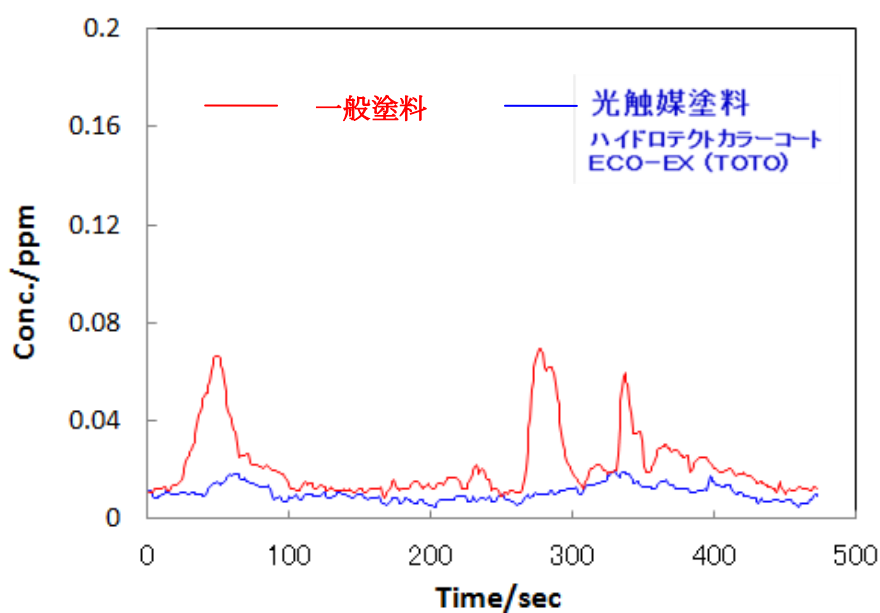


図6. 壁面近傍のNO濃度

(図4 NO_x濃度中のNO濃度、測定日：2012.12.12)

② 硝酸イオンの回収及び定量

前記NO_x濃度測定を実施した壁面にてNO_x浄化で蓄積した硝酸イオンを定量した。

測定日 : 2012年12月11~12日、18~19日

測定環境 : (天候)曇り時々晴れ、(気温)4℃~9℃、(紫外線強度)30~100μW/cm²

測定方法 : 硝酸イオン採取により浄化NO_x量を算出

1) 水洗浄後24時間曝露後に蒸留水に浸した不織布で壁を摺動し、硝酸イオンを回収する。

回収部位: 武漢市環境保護科学研究院・別館の壁面、回収面積25cm²

2) 硝酸イオン濃度測定器 RQ flex (MERCK社)にて、回収液の硝酸イオン濃度を定量。

測定結果

表1 硝酸イオン定量結果

	回収液濃度 (mg/l)	1 m ² あたりの硝酸量	
		(mg/m ² /day)	(mmol/m ² /day)
(1) 光触媒塗装部 (2012.12.12 測定)	17	6.8	0.11
一般塗料塗装部 (2012.12.12 測定)	未検出	—	—
(2) 光触媒塗装部 (2012.12.19 測定)	22	8.8	0.14
一般塗料塗装部 (2012.12.19 測定)	未検出	—	—

表1に硝酸イオンの定量結果を示した。硝酸イオンはNO_xガスが浄化され壁面に残ったものである。NO_x (NOやNO₂) 1分子が浄化され硝酸イオン1分子が壁面に残ると考えられることから、この表1より光触媒塗装部ではNO_xが浄化されていることがわかる。なお、硝酸イオンは空気中への放散が考えられ、浄化の結果生成した硝酸イオン全量が回収できていない可能性がある。したがって、ここで測定した硝酸イオンは浄化の結果としては最低値であると考えられる。

【参考】NO_x浄化量***の算出。

前述したように浄化されたNO_xと生成した硝酸イオンは1対1の関係であり、表1の硝酸のmol数と浄化されたNO_xのmol数は同じと考えられる。ここで、NO_xのmol数からNO_xのガス濃度に置き換えるために、1m³の空気中にNO_xが分散した場合を考える。濃度単位をppmとして、以下の関係式が導き出せる。

$$\begin{aligned}
 \text{NO}_x \text{ 浄化量 (ppm} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}) &= \text{NO}_x \text{ 量 (mol//m}^2/\text{day)} / 1 \text{ m}^3 \text{ の空気量 (mol/m}^3) \\
 &= \text{NO}_x \text{ 量 (mol//m}^2/\text{day)} / 44.64 \text{ (mol/m}^3) \\
 &\dots\dots \text{式 (A)}
 \end{aligned}$$

この式(A)と表1の結果から、NO_x濃度と空気の積で表すNO_x浄化量が算出された。

(1) 光触媒塗装部 (2012.12.12 測定)では、浄化量 $2450 \text{ ppb} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$

(2) 光触媒塗装部 (2012.12.19 測定)では、浄化量 $3170 \text{ ppb} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$

※※※NO_x浄化量について

(例) 前記した実施例(1) 武漢市環境保護科学研究院・別院の結果を用いて考えると、

・ 武漢測定時の平均的なNO_xガス濃度 50ppb

光触媒塗料ハイドロテクトカラーコート ECO-EX による浄化時の濃度 40ppb (25%浄化)

・ 浄化量 $2450 \text{ ppb} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$

上記のようにNO_x濃度が10ppb減少した空気の量は、以下のように求めることができる。

$$2540 (\text{ppb} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}) \div 10 (\text{ppb}) = 254 (\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day})$$

1 m²の光触媒塗装面で1日当たりに、245 m³の空気のNO_x濃度を10ppb削減する。

1-2. NO_x浄化測定方法及び日本での測定実施結果例

光触媒による窒素酸化物の浄化については実験室での評価方法としてISO22197-1があるが、オンサイトでの評価については、前述した壁面より硝酸イオンを採取し測定する方法が知られている。日本国内数か所で光触媒を用いた浄化事例を紹介する。

硝酸イオン採取方法

ハイドロテクト塗料は自動車の排ガスに含まれるNO_xを塗膜表面で捕え、安全な硝酸イオンに変化する。この塗膜表面に付着している硝酸イオン量を測定することによりNO_x除去量が分かる。本測定方法では、以下の1)~3)に示す採取手順に従い、一定期間中にハイドロテクト塗料表面に捕えられた硝酸イオンを採取し、測定する。

1) 測定箇所を水道水で洗浄した(写真1)後、仕上げ洗浄として蒸留水で洗浄。(写真2)

2) 24時間経過後に純水を含ませた石英ウールをピンセットで挟み、採取面に付着した硝酸イオンを石英ウールにて擦るよう採取する。(写真3)

3) 硝酸イオンを採取した石英ウールを採取容器に保存する。

写真1



写真2



写真3



硝酸イオン濃度分析

次の 1)~2)に示す手順に従い、採取水中の硝酸イオン濃度の分析定量を行う。

- 1)採取容器に純水を加え、石英ウールに付着した硝酸イオンを純水中に溶出させ回収する。
- 2)純水中に溶出した硝酸イオンをイオンクロマトグラフィー法により定量分析する。

実施例（2）『某日系大手自動車会社』様 立体駐車場棟

1. 測定日時

2008 年 7 月 26 日（土）9：00～2008 年 7 月 27 日（日）10：00

2. 測定環境

天候 : 晴れ

最高気温 : 33.4℃

大気中 NOx 濃度 : 40ppb

3. 測定結果

<表 2 試験箇所での NOx 除去量 (1000 m²あたり)>

南	乗用車約 22 台分/日
西	乗用車約 18 台分/日
北	乗用車約 10 台分/日

実施例（3）『某日系大手企業』様 トラックターミナル

1. 測定日時

2008 年 11 月 13 日（木）10：00 ～ 2008 年 11 月 14 日（金）13：30

2. 測定環境

天候 : 晴れ

最高気温 : 21.1℃

大気中 NOx 濃度 : 27ppb

3. 測定結果

<表 3> 試験箇所での NOx 除去量 (1000 m²あたり)

東	乗用車約 4 台分/日
西	乗用車約 5 台分/日

【乗用車への換算】

車種：乗用車（ガソリン）、型式：DBA の排出係数(0.0125)で、自家用車の 1 日の平均走行距離 29.0km 走行した場合の NOx 排出量より算出。

今回、機械的な装置による窒素酸化物の浄化ではなく、光触媒塗料による窒素酸化物の浄化方法を紹介した。前述したように光触媒技術は自然エネルギーを利用した環境にやさしい浄化技術である。今回の事例紹介は光ハイドロテクトカラーコートECO-EXの事例であるがTOTOでは同等の浄化性能を有するハイドロテクトカラーコートECO-SPという製品も展開しており、合わせてNO_x浄化対策としてご検討いただければ幸いである。

中国での『ハイドロテクトカラーコート（光触媒塗料）』の主な採用物件



1

2. 環境浄化技術「ハイドロテクト」を応用した地球環境への貢献

2-1. ハイドロテクトとは

ハイドロテクトとはTOTO独自の光触媒を応用した技術で、自然エネルギー（太陽光と雨）を利用し、環境浄化に貢献する技術である。

ハイドロテクトを応用した塗料などの表面に太陽光に含まれる紫外線があたると、光触媒は紫外線のエネルギーを利用して、空気中の酸素や水と反応し活性酸素が発生する。この活性酸素は強い酸化分解力を有し、汚れ（有機物）を分解することができる（図7）。この活性酸素は汚染ガスであるNO_xも酸化して浄化することができる。また、ハイドロテクト応用商品に紫外線があ

たると分解反応以外にも、表面が水になじみやすくなる超親水性という現象が起こる。(図8)。これらの作用を応用し、空気浄化、防汚(セルフクリーニング)、などの効果を発揮する製品を開発している。



図7. ハイドロテクトの酸化・分解作用

図8. ハイドロテクトの親水作用

2-2. 環境に貢献するハイドロテクト

ハイドロテクトは、以下の効果を発揮し地球環境に貢献する。

- ・ 森林破壊ひいては光合成による CO₂ 削減へ悪影響を与える酸性雨、及び呼吸器障害などを引き起こす光化学オキシダントの発生要因物質である大気中の NO_x ガスを酸化・浄化する空気浄化効果※

建築外装、道路資材などの美観維持・清掃負荷を低減するセルフクリーニング効果

従来の商品(建材や道路資材など)では上記 NO_x ガスの浄化はできない。またセルフクリーニング効果も弱く外壁の洗浄など水やエネルギーを使用し CO₂ の発生につながる。一方、ハイドロテクト応用商品を利用すると、空気を浄化し地球環境に貢献することができ、お客様にとってもグリーン購入に繋がると言える。

※ハイドロテクト塗料の場合、JIS R 1701-1 に基づいた試験の結果、1.35μ mol の窒素酸化物浄化能力を示す。

2-3. ハイドロテクト塗料について

上述したセルフクリーニング性能と空気浄化性能の2つの性能を有するハイドロテクト塗料を紹介する。

外装汚れの原因は、主に親水性の土・砂などの無機微粒子の塵埃と、工場の排煙や自動車の排気ガスを原因とする主に撥水性の有機物汚れです。ハイドロテクト塗料は、分解性と親水性の両方の機能によって優れた防汚性を発揮する。すなわち、親水性により表面の導電性が向上するため、帯電防止効果を発現し、無機微粒子の塵埃がつきにくくなる。また、光触媒の有機物分解作用によって外壁に付着した有機物汚れを徐々に分解、または、付着力を弱める効果を発揮する。さらに、表面が親水化されているため、降雨時には雨水が外壁表面に広がって、汚れの下にまで入り込むことで汚れを浮かせて洗い流すことが可能である。自然エネルギーである太陽の光と雨を使ったセルフクリーニングを実現している。



図 9. ハイドロテクト塗料と非光触媒塗料の曝露実験（屋外暴露、期間：1年）

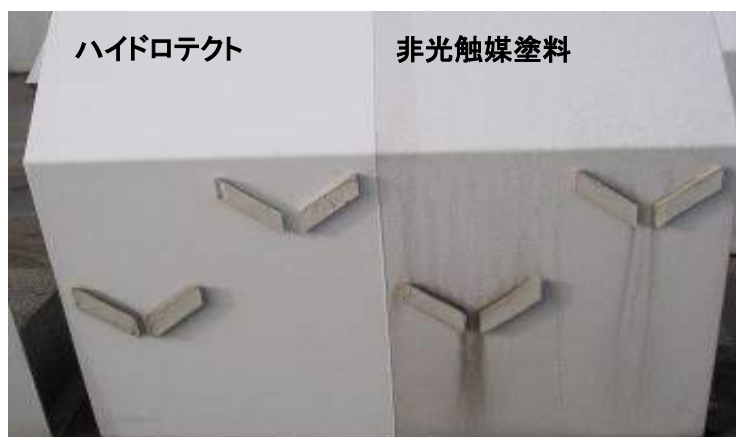


図 10. シリコンシーリングを打設した状態での曝露実験（屋外暴露、期間：1年）

またハイドロテクト塗料は、大気に含まれる NO_x などの環境汚染物質を酸化して、硝酸イオンの形で表面に付着させ、大気中から除去する効果を持有す。表面に付着した硝酸イオンの大部分は、空気中のアンモニアなどの塩基性化合物と反応し硝酸アンモニウムなどに中和され、雨と一緒に流されて地中にしみ込む。

3. 光触媒の原理

光触媒とは、光（紫外線）のエネルギーを使って、自らは何の変化もすることなく化学反応により周りのものを変える働きをもつ触媒物質を指す総称で、酸化チタン（TiO₂）は代表的な光触媒である。植物の光合成を促す葉緑素（クロロフィル）も自然界に存在する光触媒の一つである。

光触媒を活用した大気中の窒素酸化物削減手法とは具体的には次のような原理になっている。まず光触媒を含む塗料を壁面などに塗って表面に光触媒層を形成する。その壁面などに光が当たると、光（紫外線）エネルギーにより化学反応が起こって壁面などの表面（光触媒層）に活性酸素

素が発生する。この活性酸素の強い酸化・分解能力により大気中の窒素酸化物、硫黄酸化物や有機物などを酸化・分解させる（図1 1 参照）。窒素酸化物の場合は酸化・分解されて硝酸に変化する。また、光触媒の酸化チタンは強い親水性があり、壁面などに雨が当たるとこの親水作用により容易に表面に付着した汚れや汚染物質を洗い流す作用を発揮する（図1 2 参照）。

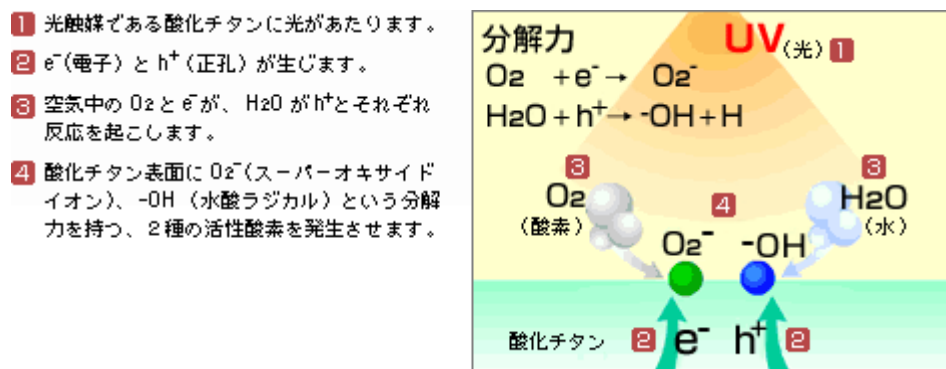


図1 1. 光触媒による酸化・分解の原理（出典：光触媒工業会資料）



図1 2. 光触媒による親水性効果の原理（出典：光触媒工業会資料）

空気浄化機能（窒素酸化物）の性能判定基準

2009.07.30

光触媒工業会
 標準化委員会

光触媒工業会に所属する会員（以下会員）は、屋外で使用される空気浄化機能（窒素酸化物）を表示した光触媒製品（以下製品という）を販売するにあたり、所定の試験機関にて JIS 試験を実施するとともに性能判定基準を満足しなければならない。

併せて、会員は効果の持続性及び安全性に関するデータを取得し、開示できる状況を維持しなければならない。

(1) 空気浄化機能（窒素酸化物）試験法

空気浄化機能（窒素酸化物）のデータを取得するにあたり、以下の試験法にて実施すること。
なお、試験実施機関は、当事者間の同意においてでも試験内容を一切変更してはならない。

JIS R 1701-1	ファインセラミックスー光触媒材料の空気浄化性能試験方法－ 第1部:窒素酸化物の除去性能
--------------	--

(2) 性能評価試験機関

JIS 試験を実施できる機関は、NITE 技能試験を経て、JNLA に登録された機関とする。
但し、光触媒工業会標準化委員会が推奨した試験機関を JIS 評価試験が実施可能な機関とすることができる。

(3) 性能判定基準

会員は、製品の販売時において下記の初期性能を満足しなければならない。

JIS R 1701-1	窒素酸化物除去性能が 0.50 μ mol 以上 (ただし、試験用ガス流量を 1.5L/min、試験片枚数を 2 枚とした条件で測定することを可とする)
--------------	---

(4) 効果の持続性

効果持続性に関するデータ（促進試験、曝露試験）を取得し、消費者等へ開示できる状況を維持すること。会員が実施した促進試験に、JIS 試験を実施し、性能判定基準を満足すること。

(5) 安全性

製品認証を受けるためには、製品を使用した安全性試験、または、構成原料の MSDS などから安全性を評価し、下記の安全性基準を満足すること。

●必須試験項目

(1) 経口急性毒性:	LD ₅₀ \geq 2,000mg/kg
(2) 皮膚一次刺激性試験:	刺激無し、または、弱い刺激性
(3) 変異原性試験:	突然変異誘起性が陰性であること

皮膚に長時間直接接触する使用が常態として考えられる製品は、更に

(4) 皮膚感作性試験:	陰性であること
--------------	---------

の追加確認が必要

補足事項:

本性能判定基準に記載された光触媒製品は、光触媒が塗布、加工された最終製品をさす。
光触媒製品への表示方法、内容については、規格運用委員会が定める事項による。

参考文献

- (1) 微小粒子状物質曝露影響調査報告書、平成 19 年 7 月、環境省
- (2) 都市大気環境中における微小粒子・二次生成物質の影響評価と予測（平成 18～20 年度）、
国立環境研究所

参考資料

添付省略

日本企業が有する窒素酸化物削減 に関する技術リスト

平成 22 年 3 月

財団法人 国際環境技術移転研究センター