キーワード

電子ビーム、排ガス処理、脱硫技術、脱硝技術、肥料

青木 慎治

鈴木 良治

(株)荏原製作所 環境プラント事業部

1. はじめに

化石燃料の増大に伴い、酸性雨による被害が世界的規模で発生し、深刻な問題となっている。その一例として、ヨーロッパの酸性雨や大気汚染による森林(葉)に対する被害を図1に示す。多くの国の森林が重大な被害を受けていることを示している。そこで、燃焼排ガス中に含まれる有害物質に対して高効率で経済的な排ガス処理技術、特に脱硫・脱硝技術の開発が望まれている。

燃焼排ガス処理技術は、日本が世界をリードしている。従来の排ガス処理技術の主流は、石灰石こう法による脱硫とアンモニア接触還元法による脱硝の組み合わせである。しかし、このような技術は、排水処理や触媒の寿命という問題を抱えていた。この問題を、全く新しい発想で解決したのが、電子ビーム排ガス処理技術である。この新技術は、乾式法のため排水が出ないこと、電子ビームのエネルギーを利用した反応のため触媒を必要としないことなどの特長をもつ。さらに肥料取締法により、本技術からの副産品が新たに肥料として認められた。

本稿では、電子ビーム排ガス処理技術の内容、他の技術

との比較、1992年11月に開始し、1993年12月に終了した日本原子力研究所、中部電力、荏原製作所の三者による石炭燃焼排ガス処理実証試験の概要について述べる。

2. 電子ビーム法による排ガス処理技術の概要

電子ビーム法による排ガス処理技術は通称「EBA法」と呼ばれている。「EBA」とは、Electron Beam with Ammoniaの頭文字である。

2.1 電子ビーム排ガス処理技術

電子ビーム法による排ガス処理技術の構成は、図2に示すように排ガスの冷却工程、アンモニア添加工程、電子ビーム照射工程および副産品(肥料)分離工程よりなる。ボイラ排ガスは、まず集じん装置である程度のフライアッシュが除去され、GGH熱回収器を通過した後、冷却塔で水がスプレーされ、脱硫・脱硝反応に適切な65~70℃程度の温度まで冷却される。排ガスの露点は通常約50℃であり、スプレーした水はすべて冷却塔内で気化する。したがって、処理を必要とする排水は発生しない。その後排ガスは、排ガス中のSO_x濃度とNO_x濃度により定まる量のアンモニアが添加されて反応器に導入され、ここで電子ビー

図1 ヨーロッパの森林の大気汚染による被害(1988年)出典:「環境総覧1994年版」

Electron-Beam Flue-Gas Treatment System.

By Sinji Aoki & Ryoji Szuki (Environment & Chemical Plant Engineering Dept., EBARA Corporation)

図 2 電子ビーム排ガス処理技術 (EBA 法)

ムエネルギーを受ける。電子ビームのエネルギーにより、排ガス中の SO_x と NO_x は極めて短時間に酸化され、それぞれの中間生成物の硫酸 (H_2SO_4) および硝酸 (HNO_3) となる。これらは、さらに共存するアンモニアとの中和反応によって粉体粒子〔硫安： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ および硝安： NH_4NO_3 の混合粉体〕となる。この粉体粒子が副産品（肥料）である。この粉体粒子を副産品集じん器で分離・捕集した後、清浄化された排ガスは誘引ファンにより煙突から大気へ放出される。

2.2 電子ビーム排ガス処理技術の特長

電子ビーム排ガス処理技術の特長は以下のとおりである。

(1) SO_x , NO_x を高効率で同時除去できる 排ガス中の高濃度 SO_x , NO_x から低濃度 SO_x , NO_x と幅広い範囲で適応可能であり、脱硫率 95% 以上、脱硝率 80% 以上が同時に達成することができる。この除去率は、従来の排ガス処理技術と同等以上である。

(2) 乾式法で排水が出ない 電子ビーム排ガス処理技術は排水が全くないため排水処理設備が不要となる。これは設備スペースの低減のほか、設備の維持管理が容易になる。

(3) 設備構成が単純で運転が容易 電子ビーム排ガス処理技術は処理工程において高温・高圧条件を必要とせず、乾式であるため設備構成が単純になり、操作のための制御が簡易になる。また比較的低温で処理が可能のためプラントのスタートアップ・シャットダウンが極めて短時間で容易にできる。

(4) 負荷変動への追従が容易 電子ビームによる反応速度が極めて速いため、排ガス量や SO_x , NO_x 濃度などの負荷変動に容易に追従できる。

(5) 副産品が肥料として有効に利用でき、廃棄物が発生しない 副産品は付加価値の高い窒素肥料として回収

図 3 官報

できる。植物への栽培試験は、コマツナ、サントウサイをはじめ、トウモロコシ、ムギ、ナスなどで行われ、窒素肥料としての評価を得たため、正式に副産品が窒素肥料として認められた。図3の官報は平成4年に肥料取締法が改正され、副産品を肥料として認めたことを示している。

2.3 脱硫・脱硝反応メカニズム

電子ビーム排ガス処理技術における脱硫・脱硝反応は、電子ビーム照射によって引き起こされる「電子ビーム誘導反応」と電子ビームとは独立に熱化学的に生じる「サーマル反応」の2種類の反応からなる。

(1) 電子ビーム誘導反応

電子ビームによって引き起こされる反応は、主として次の3つの過程が組み合わさって進行するものと推論されている。

① ラジカルの生成 多数の高エネルギー電子の集まりである電子ビームを燃焼排ガスに照射すると、電子は排ガスの主成分である N_2 , O_2 , H_2O 分子と衝突し、それら気体分子が電子のエネルギーを吸収することによって、

図 4 脱硫・脱硝反応メカニズム（電子ビーム誘導反応）

$\text{OH}^\cdot$, $\text{O}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$ などのラジカルが生成する。

② SO_2 および NO の酸化 生成したラジカル($\text{OH}^\cdot$, $\text{O}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$) は非常に酸化力が強いので、 SO_2 , NO と迅速に反応し、 SO_2 , NO はそれぞれ硫酸、硝酸に酸化される。

③ 硫安および硝安の生成 前段階で生成した硫酸、硝酸の分子はあらかじめ排ガスに添加されているアンモニアとの中和反応によって、硫安、硝安の微粒子となる。これらの微粒子は短時間で凝縮し、粉体となる。

以上の電子ビーム誘導反応をまとめて模式的に図 4 に示す。

(2) サーマル反応

サーマル反応は、排ガス中の SO_x が、添加されたアンモニア、排ガス中の水分および酸素と熱化学的に反応し、最終的には電子ビーム誘導反応の場合と同じく硫安に変化する反応である。

通常の運転時にはサーマル反応が寄与する割合は小さく、 NO_x および SO_x の大部分は電子ビーム誘導反応によって除去される。ただし、サーマル反応は排ガスの温度が低い場合に進行しやすいので、電子ビームの照射量（吸収線量）を抑えて、また排ガスの温度を十分下げた運転を行

た場合には、トータル脱硫率に対するサーマル反応の寄与は大きくなる。

生成したサーマル反応副産品（硫安）は、電子ビーム誘導反応副産品と同じく副産品集じん器で回収される。

2.4 開発の経緯

本技術の開発は、荏原製作所のアイデアに基づき、日本原子力研究所との共同研究により開発推進し、連続処理技術としての基礎を確立した。この共同研究を背景に表 1 に示す実ガスによるパイロットプラント建設、長期試験を行いエンジニアリングデータの入手を初めとした実用化への展開を緻密に進め、 SO_x , NO_x が各種の濃度で混入する排ガスを乾式同時処理する技術を確立した。この技術開発の背景には、日本原子力研究所との長期にわたる共同研究開発、さらに東京大学の協力による基礎反応の科学的究明、東京農業大学との副産品の肥料としての評価、利用の研究がある。

最近の厳しい環境問題に対応でき、さらに一層の信頼性を高めることを目的に前記の三者共同研究が 1991 年から開始され、中部電力新名古屋火力発電所構内において石炭燃焼排ガスを処理する試験を実施した。また、自動車が行くトンネルなどの換気ガスに含まれる微量の酸化窒素を処理する試験を、東京都との共同研究により首都高速湾岸線 13 号地換気所側で行っている。

2.5 電子ビーム発生装置

本技術の主要構成機器である電子ビーム発生装置と反応器の関係を図 5 に示す。電子ビーム発生装置は、直流高電圧発生装置と電子加速部より成り、両者は高電圧ケーブルによって接続されている。電子ビーム発生装置の原理は、電子ビームを発生させ磁場によって必要な角度に曲げ、蛍光面に衝突して輝点を生じ映像を作成するテレビのブラウン管の原理に類似している。直流高電圧発生装置は、入力した数百ボルトの交流電圧を数百～数千キロボルトの直流電圧

表 1 開発の経緯

	1977～1978 年 鉄連 No.組合 荘原共同研究	1984～1987 年 アメリカエネルギー省・電力・荘原共同研究	1991～1994 年 原研・中部電力・荘原共同研究
実証ガス	鉄鋼焼結排ガス 焼結機排ガスからブランチ	石炭燃料排ガス 100 MW ボイラ排ガスからブランチ	石炭燃料排ガス 中部電力実験ボイラ排ガス
規模	3,000 m ³ N/h (最大通ガス量 10,000 m ³ N/h)	8,000～12,000 m ³ N/h (最大通ガス量 24,000 m ³ N/h)	12,000 m ³ N/h
SO _x NO _x	180～220 ppm 180～200 ppm	800～2,800 ppm 230～430 ppm	800 ppm 225 ppm
目的成果	乾式同時脱硫・脱硝の確認 $\eta_{SO_x} \geq 95\%$, $\eta_{NO_x} \geq 80\%$	高硫黄石炭燃料排ガスの乾式同時脱硫・脱硝の確認 $\eta_{SO_x} \geq 95\%$, $\eta_{NO_x} \geq 80\%$	低硫黄石炭燃料排ガスの乾式同時脱硫・脱硝の確認 ($\eta_{SO_x} \geq 94\%$, $\eta_{NO_x} \geq 80\%$)
実施場所	新日本製鐵 八幡製鐵所	アメリカインディアナ州 IP & L, Co.-E. W. Stout	中部電力 新名古屋火力発電所構内

電子線加速器の原理と反応器への取付外観

図 5 電子ビーム発生装置概略図

に昇圧する装置であり、副製品集じん器などで使用されているものと同様である。

一方、電子加速部は高真空中に保持した加速管端部のフィラメントを発熱させることによってエネルギーの小さな熱電子を発生させ、それを直流高電圧発生装置で得た直流電圧によって加速する部分である。加速された高速の電子ビームは、次に走査コイルによって X 方向および Y 方向に走査され、照射窓を通して反応器内に照射される。

なお、反応器は図 5 に示したように電子ビーム発生装置の照射窓部に密接して配置すること、および電子ビームの排ガス中での飛程などを考慮した形状とすることにより、電子ビーム発生装置からの電子ビームを効率的に排ガスに吸収させる。

3. 石炭燃焼排ガス処理実証試験の概要

前記の三者共同研究で実施した石炭燃焼排ガス処理実証試験の設備の全景を図 6 に示す。この実証試験設備は、中部電力新名古屋火力発電所構内に設置され、建設期間を含め 1991 年度から 1993 年度の 3 年間実施した。試験設備は

ガス量が 12,000 m³N/h の規模で、石炭燃焼排ガスを処理する実証設備である。

写真正面よりやや右の、背の高い装置が冷却塔①であり、中央寄りの建物の中に電子ビーム発生装置と反応器②が納まっている。排ガスから肥料（副製品）を回収するための、副製品集じん器③とバグフィルタ④は写真のやや左下に位置する。写真中央の円筒設備が肥料（副製品）貯槽⑤である。

3.1 脱硫・脱硝性能

実証設備に使用した石炭燃焼排ガスの SO_x 濃度は 700～850 ppm、NO_x 濃度は 145～235 ppm の範囲であった。吸収線量 (kGy) に対する脱硫率の関係を図 7 に示す。脱硫率は処理温度に依存し、低温ほど高効率となり、低温になると吸収線量依存性が弱まる傾向を示した。

吸収線量 (kGy) に対する脱硝率の関係を図 8 に示す。脱硝率は温度依存性が認められず吸収線量に依存し、入口 NO_x 濃度が低いほど高効率となる傾向を示した。これらの結果から、目標値の脱硫率 94% と脱硝率 80% は達成した。

図 6 石炭燃焼排ガス処理実証試験設備の全景

図 7 吸収線量と脱硫率

図 8 吸収線量と脱硝率

3.2 集じん装置

実証設備では、乾式電気集じん器とバグフィルタを設置した。

除じん性能は、煙突入口ばいじん濃度の目標値 $10 \text{ mg/m}^3\text{N}$ に対し十分満足する結果が得られた。乾式電気集じん器出口のばいじん濃度は、 $20 \text{ mg/m}^3\text{N}$ 前後の高い性能を示した。この結果から、乾式電式集じん器の集じん板面積をある程度増加させることで、バグフィルタを使用せずに出口のばいじん濃度を目標値の $10 \text{ mg/m}^3\text{N}$ 以下にでき

る可能性があることがわかった。

3.3 副産品の肥料登録

1992年(平成4年)12月7日に肥料取締法の一部を改正する告示が公示され、1993年(平成5年)1月7日から施行された。その改正の中に、副産窒素肥料の定義として「石炭、石油その他燃料の燃焼ガスの脱硫処理又は脱硝処理に伴い副産されたもの」が追加された。これには、石炭、石油などの化石燃料の燃焼排ガスから、電子ビーム排ガス処理設備などにより SO_x および NO_x を硫安、硝安またはその混合物として回収したものが含まれる。電子ビーム排ガス処理技術による副産品は、さっそく1993年7月12日に副産窒素肥料として登録された。排ガスから電子ビームで肥料を作ることができるようになった。

3.4 副産品の成分

肥料取締法には、肥料中に含有すべき主成分の最小量と含有を許される有害成分の最大量が明記されている。電子ビーム排ガス処理技術による副産品は、もちろんそれらの規定を満足している。電子ビーム法による副産品は、排ガス中の SO_x 濃度や NO_x 濃度によって硫安と硝安の比率が少し変化する。そこで、今回の肥料登録は、保証成分量としてアンモニア性窒素18%と硝酸性窒素1%の両方とした副産品と、アンモニア性窒素18%のみを保証した副産品(L)の2種類とした。参考として表2に実証試験で得られた副産品の窒素成分の分析結果の一例を示す。肥料取締法の基準値は大幅に満足している。

また、含有を許される有害成分についての分析結果の一例を表3に示す。すべての項目について問題のない数値となっている。

3.5 栽培試験

電子ビーム排ガス処理技術による副産品は表2の分析結果に示したように、硫安と硝安の混合物であり、形状は粉末である。必要に応じて造粒処理し供給する。窒素肥料そのものとしての用途のほかに、化成肥料の原料や有機肥料

表 2 副産物の窒素成分分析結果の一例

項 目	分析結果	肥料取締法
アンモニア性窒素 (N)	19.77 %	窒素全量, アンモニア性窒素, 硝酸性窒素またはそれらの合計量のいずれかに一つについて 7.0 % 以上
硝酸性窒素 (N)	1.23 %	
合計窒素成分 (N)	21.00 %	

表 3 副産物の有害成分分析結果の一例

項 目	副産品分析結果	副産品の窒素 1.0 % についての含有量	肥料取締法窒素 1.0 % についての許容量
硫 青 酸 化 物	0.02 % 未満	0.00095 % 未満	0.01 %
ヒ 素	0.0001 %	0.0000047 %	0.004 %
亜 硝 酸	0.01 % 未満	0.00047 % 未満	0.04 %
ピウレット性窒素	0.00 %	0.000 %	0.02 %
スルファミン酸	0.02 % 未満	0.00095 % 未満	0.01 %

との混合用原料としての用途が考えられる。

電子ビーム排ガス処理技術による副産品は、試薬硫酸や試薬硝酸と同様の肥料効果が確認されている。コマツナの生育状態を図 9 に示す。副産品によるコマツナの生育状態は、対照肥料（試薬硫酸と試薬硝酸の混合品）および試薬硫酸、試薬硝酸などと同等であり、収穫時には窒素肥料を与えなかったコマツナよりも約 2 倍の重量になった。

4. 従来の排ガス処理技術の概要

従来の排ガス処理技術として、脱硫技術である石灰石こう法と脱硝技術である乾式アンモニア接触還元触媒法がある。それらの技術を組み合わせた技術の一例を図 10 に示す。ボイラから出た排ガスにアンモニアが添加され、乾式アンモニア接触還元装置で脱硝を行う。この脱硝装置は、TiO₂ を担体とする V₂O₅-TiO₂ 系などの触媒が用いられる。反応は以下に示すように NO_x をアンモニアと反応させて N₂ に還元するものである。

これらの反応が 300°C~400°C の温度を必要とするため、乾式アンモニア接触還元装置はボイラ出口直後に配置する。その後排ガスは副産品集じん器でフライアッシュが除去され、GGH 熱回収器と湿式脱硫装置の冷却塔で冷却され、その後吸収塔で脱硫される。吸収塔では、石灰石や消石灰の微粉をスラリー液として、SO₂ を吸収させて石こうを副生させる。脱硫反応は次の 2 つの反応より成る。

① SO₂ の吸収反応

SO₂ を CaCO₃ により吸収する。

② 酸化反応

上記反応により生成した亜硫酸カルシウム (CaSO₃・1/2 H₂O) は、次式に示すように吸収塔または酸化塔で酸素と

図 9 コマツナの生育状態

図 10 従来の排ガス処理技術の一例（石灰・石こう/アンモニア接触還元排ガス処理技術）

表 4 排ガス処理技術の比較

項 目	電子ビーム法	従来法 (注 1)
方 式	乾式 ・排水処理が不要 ・メンテナンスが容易	湿式 (脱流) ・排水処理が必要 ・腐食やスケートリング トラブルに要注意
脱 硫 ・ 脱 硝 率	高効率 同時脱硫・脱硝酸	高効率 脱硫・脱硝の個別制御
システム構成/ 運 転 操 作 性	単純	複雑
設 置 ス ペ ー ス	小	大
処 理 温 度	100℃以下	脱硝は 300～400℃
副 生 品	硫酸・硝酸 ・価値高い	石こう
排 水 / 廃 棄 物	なし	排水
フライアッシュへ のアンモニア吸着	なし	あり

(注 1) 石灰・石こう法とアンモニア接触還元法の組み合わせ

表 5 各地の年間排出量と排出密度 (1984 年)

地 区	面 積 (1,000 km ²)	排出 (百万 t)		密度 (t/km ²)	
		SO ₂	NO _x	SO ₂	NO _x
日 本	360	1.2	1.3	3.3	3.6
関 東 地 方	32	0.25	0.3	7.8	9.3
アメリカ東部	2,500	15	12	6.0	4.8
東 部 5 州	450	7	4	15.6	8.9
ヨーロッパ	4,900	35	—	7.1	—
西 ド イ ツ	250	3	3	12.0	12.0

反応し石こうとなる。

石こうスラリーはシックナーで濃縮後、分離機により分離する。

冷却塔と吸収塔から排水が出るため、排水処理設備を必要とする。この排水は pH が 1～3 と低く、COD、SS など高いため、排水基準を満たすように高度の処理を行う必要がある。

ここで説明した従来の排ガス処理技術と電子ビーム排ガス処理技術を比較して表 4 に示す。

5. 排ガス中の酸性物質

石炭や石油を燃焼させたときに排出される排ガス中には、濃度の差はあるものの、SO_x や NO_x などの酸性物質の原因物質が含まれている。これらが大気中の酸素や水分と結合して硫酸や硝酸という強酸に変化し、「酸性雨」となる。

表 5 には、アメリカ東部とヨーロッパの SO₂ や NO_x の年間排出量を日本の場合と比較して示す。SO₂ の場合、日本の年間排出量が 120 万トンであるのに対して、アメリカ

東部やヨーロッパはその 10 倍以上の 1,500 万トンから 3,500 万トンとなっている。地球規模で考えると、これらの地区のほかにも、SO₂ や NO_x の排出はかなり多いことが推測できる。電子ビーム排ガス処理技術を用いれば、これらは肥料として回収できるので、酸性雨の原因物質を食料の増産物質に変えることができるのである。

6. まとめ

電子ビームを使用した排ガス処理技術を紹介し、従来の排ガス処理技術との比較を行った。また、日本原子力研究所、中部電力、荏原製作所の三者共同研究で実施した石炭燃焼排ガス処理実証試験の概要と成果を報告した。従来の技術に対して、コスト面や副生品の有利性がある電子ビーム排ガス処理技術が公害防止と同時に有用な肥料を回収し、酸性雨の解決と食料増産の両方について役立つことを願うものである。

(平成 6 年 3 月 28 日受付)

文 献

- (1) 前沢章彦：「電子ビーム乾式排ガス処理技術の開発」エネルギー・資源，9，5 (昭 63)
- (2) 青木慎治：「電子ビーム利用の乾式脱硫・脱硝技術」日本原子力学会誌，32，8 (平 2)
- (3) 安藤淳平：「世界の排煙浄化技術」(平 2-8) (財)石炭技術研究所発行
- (4) 徳永興公：「電子ビーム利用の排煙処理法」化学装置 1992 年 8 月号
- (5) 杉野智英：「平成 4 年度肥料公定規格等の改正について」肥検回報 242，46，1 (平 5)
- (6) 神野昭一：「1993 年ポケット肥料要覧」(平 5-3) (財)農林統計協会
- (7) 環境総覧：1994 年版通商産業省環境立地局監修

青 木 慎 治 1947 年 5 月 4 日生。1971 年名古屋大学工学部原子核工学科卒業。同年 (株)荏原製作所入社。主として電子ビーム排ガス処理の開発・設計業務に従事。

鈴 木 良 治 1951 年 4 月 23 日生。1975 年神奈川大学工学部応用化学科卒業。同年荏原ユーザライト (株)入社。主として環境計量証明事業に従事。1987 年 (株)荏原製作所に転籍。電子ビーム排ガス処理に関する業務に従事。