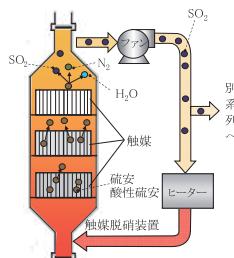


## 報 告

## オンライン触媒再生設備の実機運転報告

Report on the Operation of Actual On-site Catalyst Regeneration Equipment



大山 譲\* 原田 等\*

Yuzuru OYAMA Hitoshi HARADA

鎌田 全一\*

Masakazu KAMADA

**【要旨】**都市ごみ焼却施設で採用される脱硝技術の1つに、触媒脱硝方式がある。触媒脱硝方式は、厳しい排出 NOx 規制に対応できる技術であるが、装置の設置コストおよび設置スペースとメンテナンススペースの確保、活性低下による触媒の取替、装置入口排ガスを再加熱するための熱エネルギーが必要等の課題がある。これらの課題に対応すべく開発したのが、オンライン触媒再生設備である。オンライン触媒再生設備は、触媒脱硝装置内から触媒を取り出すことなく短時間で新品同等まで再生するシステムである。当社は2014年5月に都市ごみ焼却施設へ本システムの初号機を納入し、その後、3施設に本設備を納入している。本稿では、オンライン触媒再生設備導入のメリットを説明するとともに、最新施設での納入事例を紹介する。また、触媒再生の状況と、初号機の繰り返し再生の状況についても報告する。

**キーワード：**触媒脱硝方式、NOx、触媒、劣化、オンライン触媒再生

## Abstract

Selective catalytic reduction is one of the denitrification technologies used in municipal waste incineration facilities. While selective catalytic reduction is a technology that can meet the stringent NOx emission regulations, there are problems such as system installation cost, securing spaces for installation and maintenance, replacement of the catalyst when its activity decreases, and the need for thermal energy to reheat the exhaust gas at the inlet of the system. An on-site catalyst regeneration facility was developed to address these issues. It is a system that regenerates the catalyst to a level equivalent to a new one in a short time without taking out the catalyst from the catalyst denitrification unit. Our company delivered the first unit of this system to a municipal waste incineration facility in May 2014 and has since delivered the equipment to three other facilities. This article explains the advantages of the on-site catalyst regeneration facility and introduces an example of delivery to the latest facility. We will also report on the status of catalyst regeneration, and the status of repeated regeneration at the first unit.

**Keywords:** selective catalytic reduction, NOx, catalyst, deterioration, on-site catalyst regeneration

\* 装置技術部

Mechanical Design &amp; Engineering Dept.

## 1. はじめに

近年、都市ごみ焼却施設の窒素酸化物除去設備は、装置が簡易でありスペースを必要としない無触媒脱硝設備を採用されることが多い。一方、厳しい排出 NO<sub>x</sub> 規制に対応するために触媒脱硝装置の設置が必要な施設も多くある。しかしながら触媒脱硝装置は、設置コスト、設置スペースとメンテナンススペースが必要であり、また、活性低下による触媒の取替、排ガスを再加熱するために熱エネルギーを消費するなどのデメリットがある。これらのデメリットを払拭すべく開発したものがオンサイト触媒再生設備である。

本設備は、2008 年に基礎試験、2012 年に実証試験をおこない<sup>1,2)</sup>、2014 年 5 月にクリーンセンターかしまへ初号機を納入している。その後、3 件の都市ごみ焼却施設へ納入しており、すべての設備が現在も稼働中である。

本稿では、オンサイト触媒再生設備導入のメリットを説明するとともに、最新の納入設備を含む納入事例と触媒再生の運転実績について報告する。

## 2. オンサイト触媒再生設備

### 2.1 触媒再生の原理

触媒脱硝技術は、排ガス中に含まれる窒素酸化物（以下、NO<sub>x</sub> と記す）を、脱硝薬剤であるアンモニア（以下、NH<sub>3</sub> と記す）と触媒上で反応させて無害な窒素と水に転換する技術である。このとき、排ガス中

に硫黄酸化物（以下、SO<sub>x</sub> と記す）が含まれていると、SO<sub>x</sub> と NH<sub>3</sub> が反応して硫安 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) や酸性硫安 (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>) が副生成物として生成し、これらが触媒の細孔を目詰まりさせることで触媒の活性を低下させる。これが、都市ごみ焼却施設における経年的な触媒の劣化の主な原因である。

劣化した触媒の再生方法には、触媒上に生成した副生成物である硫安、酸性硫安が熱分解する温度まで加熱する加熱再生方法や、水で洗浄する水洗方法などがある。今回報告するオンサイト触媒再生設備は、触媒を触媒脱硝装置から取り出すことなく加熱することで副生成物を熱分解し、触媒の活性を回復させる加熱再生方法である。なお、触媒を加熱再生すると硫安、酸性硫安の分解生成物である NH<sub>3</sub>、SO<sub>x</sub> が発生するため、これら分解生成物の除去が必要となる。

### 2.2 設備概要

オンサイト触媒再生設備による触媒の再生は、触媒を再生する系列の焼却炉の休炉に合わせて実施する。図 1 は、本設備の模式図である。本設備は、ヒーターで加熱した 380°C 以上の温風を触媒脱硝装置に循環供給することで触媒を加熱再生する。この際、硫安および酸性硫安の熱分解（式 1、式 2）によって SO<sub>x</sub>、NH<sub>3</sub> が生ずるため、これら分解生成物を以下に記載の方法で除去する。

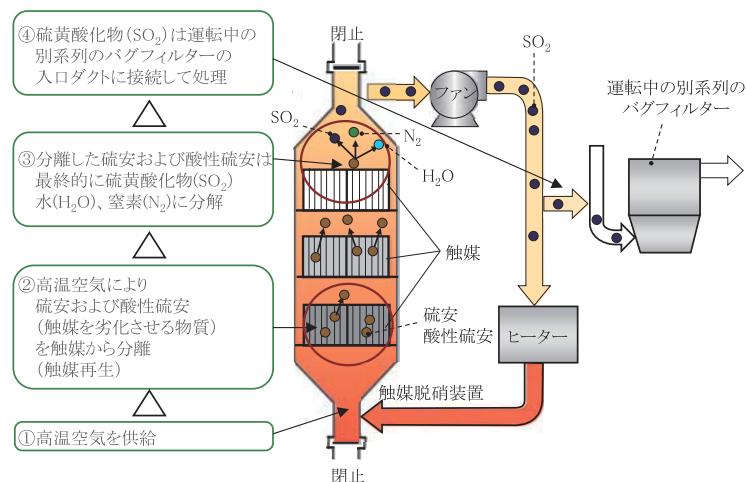
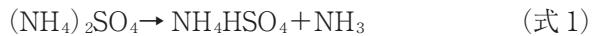


図 1 オンサイト再生設備模式図

### 【副生成物の分解機構】

#### 硫酸の分解反応



#### 酸性硫酸の分解反応

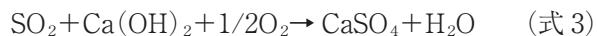


#### (i) SO<sub>x</sub> の除去

都市ごみ焼却施設では、バグフィルター入口に消石灰を供給して焼却排ガス中の塩化水素、SO<sub>x</sub>を除去していることが多い。触媒再生により生じたSO<sub>x</sub>を含むガスを、運転中である別系列のバグフィルター入口へと導入し、消石灰と反応させて(式3)SO<sub>x</sub>を除去する。

### 【分解生成物(SO<sub>2</sub>)と消石灰の反応機構】

#### 消石灰によるSO<sub>2</sub>の除去

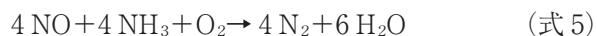


#### (ii) NH<sub>3</sub>の除去

触媒再生により生じたNH<sub>3</sub>は、触媒再生の過程で高温となった触媒の酸化作用によってその一部がNO<sub>x</sub>となる(式4)。生成されたNO<sub>x</sub>は、循環系内で触媒のはたらきにより残存NH<sub>3</sub>と反応して無害な窒素と水に転換される(式5)。

### 【発生ガス(NH<sub>3</sub>)の分解機構】

#### 触媒によるNH<sub>3</sub>の分解反応



### 2.3 オンサイト触媒再生の利点

都市ごみ焼却施設で採用される脱硝技術には、触媒脱硝方式や無触媒脱硝方式があり、触媒脱硝方式はNO<sub>x</sub>排出濃度30 ppm以下(乾きO<sub>2</sub>=12%換算)といった低NO<sub>x</sub>濃度の排出規制に対応可能である。また、無触媒脱硝方式は反応効率が高くないためNH<sub>3</sub>を多く使用するのに対し、触媒脱硝方式は噴霧したNH<sub>3</sub>のすべてが脱硝反応に寄与するため、NH<sub>3</sub>の使用量が少なく維持管理費が低減できるという長所がある。さらに、触媒は排ガス中のダイオキシン類を分解する能力も有している。

一方、無触媒脱硝方式と比べて触媒脱硝方式には

以下の短所がある。

- ・触媒を充填した触媒脱硝装置を必要とし、その設置コスト、設置スペースの確保が必要となる。
- ・経年的に触媒が劣化し、活性低下が生じる。そのため、触媒の取替・触媒メーカーの工場へ持ち帰っての再生に係る費用と期間が必要であり、触媒を取り出すメンテナンススペースの確保も必要となる。
- ・触媒は使用温度が高いほど活性が高く、都市ごみ焼却施設では200~220°C程度で運転される。一方、その上流側のバグフィルターは200°C未満で運転されることが一般的であり、排ガスを再加熱するために熱エネルギーを投入する必要がある。
- ・触媒の劣化を抑えるため、前処理として排ガス中のSO<sub>x</sub>が低濃度となるよう除去する必要がある。

上述のとおり、触媒脱硝装置は200~220°C程度で運転されることが多い、「高効率ごみ発電施設整備マニュアル」<sup>3)</sup>にも記載があるとおり、触媒脱硝装置の運転温度の低温化によってガス再加熱用の熱エネルギーを発電に利用できるため、ごみ発電の効率を高める手段の一つとして強く求められている。ただし、運転温度を低温化するにあたっては、触媒劣化を見越して触媒量を大幅に増やす必要がある。

図2は、触媒脱硝装置が必要とする触媒量を従来の運転温度200°Cの場合(CASE1)、180°Cにまで低温化した場合(CASE2)、低温化かつオンライン触媒再生設備を設けた場合(CASE3)で比較したものである。触媒脱硝装置に充填する触媒量は、求められる性能を発揮させるために最低限必要な触媒量である“基礎触媒量”に、運転期間中の触媒の劣化分に相当する量(以下、劣化触媒量と記す)を加えた量である。オンライン触媒再生設備を設置しない場合は触媒の取替頻度を低減するため、3~5年間程度は触媒の取替なく運用できるだけの触媒量を初期充填する必要がある。ただし、図2に示すとおり、運転温度の低温化には触媒活性の低下による基礎触媒量の増加、さらには硫酸や酸性硫酸の生成量が増えることによる劣化触媒量の増加という課題があり、触媒量を大幅に増やさざるをえない。それに対し、オンライン触媒再生設備を導入すれば、年1回の定期整備時にあわせて触媒再生を実施することができ、

CASE	1	2	3
	従来	低温化	低温化 + オンサイト 触媒再生 (1年毎に再生)
触媒量		1年分 1年分 1年分 1年分 1年分	1年分 1年分 1年分 1年分 1年分
運転温度	200°C	180°C	180°C
触媒交換周期	5年	5年	なし

運転条件: いずれの CASE も SOx 濃度 15 ppm, NOx 除去率約 70%

図 2 必要触媒量のイメージ

初期充填の触媒量を大幅に低減することが可能である。図 2 のケースでは、触媒脱硝装置を低温化して 5 年ごとに触媒交換する CASE 2 に比べて、1 年ごとに触媒再生をおこなう CASE 3 は、触媒量を CASE 2 の 25% 程度に大幅な削減が可能である。また、触媒量が減ると圧力損失が小さくなるので誘引通風機の消費電力の低減にもつながる利点がある。

そのほかに、オンサイト触媒再生設備を設けることで、触媒の取替、または装置外へ取り出して触媒メーカーの工場に持ち帰っての再生に必要な長い工期、工事費は不要となる。図 3 に触媒脱硝装置の配置イメージ図を示す。数年ごとに触媒の取替をおこなう計画であれば、搬出入用の動線や触媒脱硝装置まわりのメンテナンススペースを確保しておく必要があるが、オンサイト触媒再生装置の導入によって触媒の取替作業が不要となり、メンテナンススペースの削減が可能となる。また、触媒脱硝装置そのものの構造も、側面からの触媒の出し入れが不要となり、柔軟な機器配置が可能となる。

このようにオンサイト触媒再生技術を導入すると、触媒量を必要量のみ増加するだけで済み、労力のかかる触媒取替などからも解放されることで、大幅にコストアップすることなく運転温度の低温化、すなわち経済性に優れた発電効率向上を実現することが可能となる。

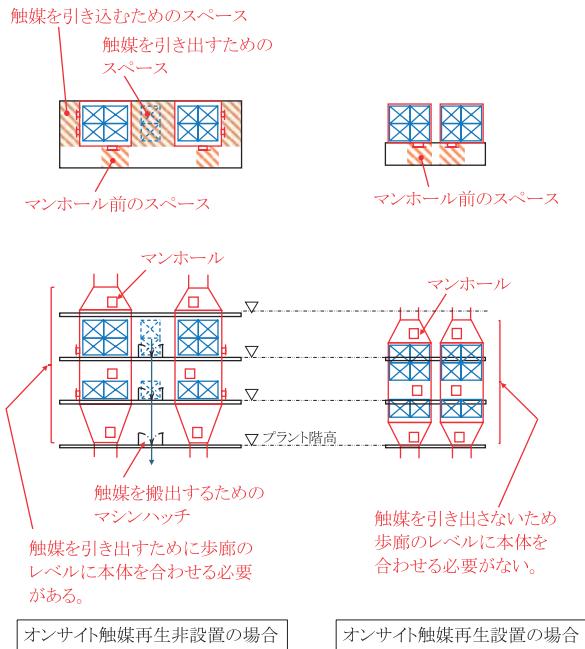


図 3 触媒脱硝装置配置イメージ図 (2 炉構成)

### 3. 納 入 実 繢

表 1 は、当社のオンサイト触媒再生設備の納入実績表である。これまで都市ごみ焼却施設 4 施設に納入しており、加えて現在 1 施設に対して設計中である。いずれの施設も年 1 回程度のオンサイト触媒再生をおこなうことで、触媒を取替することなく運転を継続できている。

クリーンセンターかしらに納入した初号機は、既存の触媒脱硝装置に本設備を追加設置したものである。触媒取替費用の削減に加えて、本設備納入を契機に触媒脱硝装置の運転温度を下げてガス再加熱器への投入エネルギー削減を実現している。

その後の 3 施設は、いずれも新設炉にオンサイト触媒再生設備を設置したものであり、設計の初期段階から本設備の導入を前提として最小量の触媒で設計をしている。町田市バイオエネルギーセンターおよび西知多クリーンセンターは、排出 NOx 濃度 20 ppm 台で安定運転できており、低温化による触媒量の増加を抑えつつ、ガス再加熱器への投入エネルギーの最小化も実現している。

表1 オンサイト触媒再生設備の納入実績

納入先施設名	納入月	触媒脱硝装置	
		運転温度	NOx 施設保証値 <sup>注3</sup>
クリーンセンターかしはら <sup>注1</sup> [施設規模：85 t/24 h × 3 炉]	2014年5月	190°C <sup>注2</sup>	80 ppm
バリクリーン (今治市クリーンセンター) [施設規模：87 t/24 h × 2 炉]	2018年3月	200°C	45 ppm
町田市バイオエネルギーセンター [施設規模：129 t/24 h × 2 炉]	2021年12月	185°C	30 ppm
西知多クリーンセンター [施設規模：92.5 t/24 h × 2 炉]	2024年6月	180°C	30 ppm

注1 既設施設へ追加納入。

注2 初期は 210°C で運用していたが、オンライン触媒再生設備導入後、190°C に変更。

注3 乾きガス酸素濃度 12% 換算値。

## 4. オンサイト触媒再生の実施例

### 4.1 最新納入案件における運用

図4は、最新の納入事例である西知多クリーンセンター向けオンライン触媒再生設備の運転データの一例である。触媒再生時には電気ヒーターを用いて触媒脱硝装置へ温風を送り、硫安や酸性硫安の分解温度まで触媒を昇温する。昇温完了後は一定時間、分解温度を保持し続けて触媒を再生する。本施設では、設計初期段階から本設備の導入を前提としていたため、ひとたび昇温操作を開始すれば、昇温・温度保持・冷却までのすべての工程を自動で完遂する仕様となっており、準備から再生作業完了までの日数は、おおむね1週間となっている。

表2に再生前後の触媒活性データを示す。これは、再生前後の触媒の一部を採取し、ラボ試験装置で脱硝性能を評価した結果である。ここで、 $k$  は採取時

点の触媒の反応速度定数<sup>†</sup>、 $k'$  は再生後の反応速度定数の目標値である。再生後の  $k/k'$  が 1 以上であれば、触媒を十分に再生できていると判断される。表2の結果から、再生前の触媒の  $k/k'$  は 1 号が 0.77、2 号が 0.58 まで低下していたが、再生後の触媒の  $k/k'$  は 1 号が 1.09、2 号が 1.00 であり、目標値以上の活性に回復していることがわかる。また、図5は、触媒再生運転の前後における触媒の外観写真である。劣化した触媒は硫安や酸性硫安の付着により表面が緑がかった色に変色していたが、再生後は新品と同様に触媒本来の五酸化バナジウムの黄橙色となっており、外観からも再生できていることが

表2 西知多クリーンセンターにおける再生前後の触媒の活性評価

ガス流れ	↑	k/k' <sup>注1,注2</sup>				
		1号炉		2号炉		
		再生前	再生後	再生前	再生後	
ガス流れ	↑	3段目	0.96	1.09	0.96	1.00
		2段目	0.90	1.10	0.51	1.05
		1段目	0.45	1.07	0.26	0.95
全 体		0.77	1.09	0.58	1.00	

注1  $k/k' = 1$  以上であれば、再生後の目標となる活性に達しており、逆に、 $k/k'$  の値が 0 に近づくほど触媒が劣化していることを示す。

注2  $k/k'$  はサンプリングした触媒を用いてラボ試験装置で測定した脱硝率から下記の式によって算出した。

$$k/k' = \ln(1-\eta)/\ln(1-\eta')$$

$\eta$ ：採取時点の脱硝率

$\eta'$ ：再生後の目標脱硝率

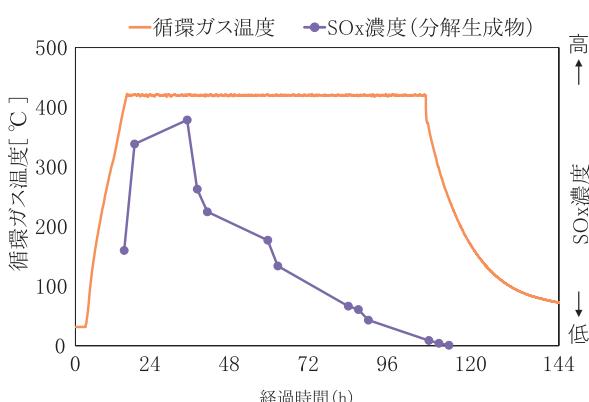


図4 触媒再生時の運転データ（西知多クリーンセンター）

<sup>†</sup> 反応速度を  $r$  としたとき、脱硝反応の反応速度定数  $k$  は、 $r = k \cdot P_{NOx}$  で表される。ここで、 $P_{NOx}$  は NOx の分圧である。

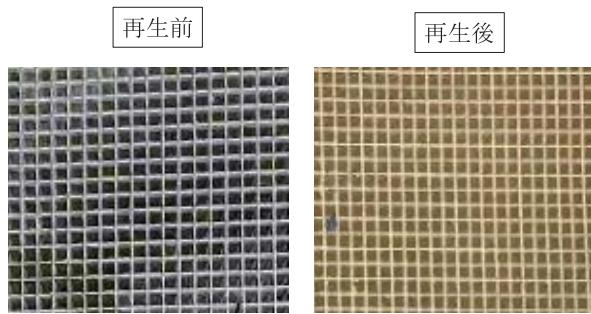


図5 再生前後の触媒の外観（西知多クリーンセンター）

確認できる。

本施設では触媒脱硝装置を運転温度180°Cで運用している。低温運転は触媒劣化を促進させるリスクをともなうが、現場で計画的に触媒再生が可能なオンライン触媒再生設備を備えることで、そのリスクを解消している。その結果、ガス再加熱器における蒸気使用量を削減でき、触媒脱硝装置の運転温度を200°Cとした場合と比べて、ごみ1トン当たりの発電量が583 kWhから598 kWhへと約2.5%増加しており、年間の売電量における収益増加につながっている。

#### 4.2 長期にわたる繰り返し再生事例

オンライン触媒再生設備の初号機をクリーンセンターかしらに納入してから11年が経過した。本設備設置後、触媒脱硝装置の運転温度を210°Cから190°Cに低温化してエネルギー回収量を増やす一方で、触媒の劣化が進みやすくなることから1年毎に触媒再生をおこなっている。また、1回の再生で $k/k'$ が1以上にまで再生するための分解温度の保持時間は、設置初期に実施した運転の結果から定めている。

表3に2017~2024年度の触媒再生後の触媒活性データを示す。再生後の触媒の $k/k'$ は毎回安定して1.0を上回っており、本設備設置から10回に及

ぶ繰り返しのオンライン触媒再生をおこなっているが、再生する度に目標値以上の活性に回復している。また、触媒の破損等の強度劣化の問題も生じていないことが確認できている。

## 5. まとめ

本稿ではオンライン触媒再生設備の特徴および納入事例について紹介した。設計の初期段階からオンライン触媒再生設備の導入を前提として設計をおこなうことで触媒量を最小化することができる。また、最新の施設では昇温から再生、その後の冷却までの触媒再生工程を自動化しており、再生結果についても良好である。また、初号機において、10年以上と長期間にわたって触媒再生を繰り返しても安定的に再生できていることを確認している。

触媒脱硝方式は、NOx濃度・ダイオキシン類濃度の排出規制が厳しい施設の排ガス規制遵守に有効な高度技術であるが、一方で、設置コスト、設置スペースの確保、活性低下による触媒の取替、排ガスを再加熱するための熱エネルギーが必要であるなどの課題も抱えていた。オンライン触媒再生技術を導入することで、これらの課題を大きく改善しつつ、低NOx濃度規制対応やNH<sub>3</sub>の使用量削減の両立が可能である。

最後に本設備の導入にあたり、多大なご協力を頂きました権原市殿、西知多医療厚生組合殿をはじめとする関係各位に厚く御礼申し上げます。

表3 クリーンセンターかしらの繰り返し再生後の触媒の活性評価

3号炉		触媒再生後の $k/k'$ <sup>注1,注2</sup>							
		2017年度	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度	2022年度	2023年度	
ガス流れ ↑	3段目	1.09	1.12	1.14	1.17	1.12	0.98	1.20	1.03
	2段目	1.13	1.07	1.09	1.20	1.12	1.02	1.17	1.07
	1段目	1.10	1.04	1.12	1.21	1.12	1.00	1.14	1.07
全 体		1.11	1.08	1.12	1.19	1.12	1.00	1.17	1.06

※ 注1, 注2は表2と同じ

## 参考文献

- 1) 美濃谷広, 鈴木賢, 倉田昌明, 前田典生: 脱硝触媒の現場再生方法の開発, タクマ技報, Vol. 21, No.1, pp.28-32 (2013)
- 2) 鈴木賢, 美濃谷広, 鎌田全一, 田口彰:「タリーンセンターかしさら」における脱硝触媒のオンサイト再生の実績報告, タクマ技報, Vol. 23, No.2, pp.28-34 (2015)
- 3) 環境省: 高効率ごみ発電施設整備マニュアル, pp.24-25 (2018)