

# 技術内容説明書

技術の名称	湿式 NOx 除去・硝酸回収技術「MKN シリーズ」
申請者	株式会社公害防止機器研究所
連絡先	技術管理部 部長 谷口修一 (電話) 072-829-3035 (E-mail) <a href="mailto:taniguchi@ppal-mkn.co.jp">taniguchi@ppal-mkn.co.jp</a>

## 1 技術・製品について

### 1-1 技術・製品の概要

- 本技術は、工場等から排出される NOx を、薬品、燃料、触媒等を使わず水だけで吸収除去し、硝酸として回収再利用するもの。
- NOx は水に吸収されにくいという常識を覆し、高吸収効率を実現する特殊フィルターを装填した「気液接触層」とその混合に最適な液膜を形成するための「噴霧装置」などから構成、多大な設置面積は必要なく、シンプルな構造となっている。
- 従来の方式に見られる硝酸塩や CO<sub>2</sub> などの産業廃棄物は発生しない。
- 本技術の適用対象は次のとおりです。
  - 硝酸や硝酸塩を原料とする化学合成工場
  - 金属を溶解して硝酸塩を製造あるいは金属硝酸塩を熱分解する工場
  - シリコンエッチング施設を有する工場
  - 硝酸による表面洗浄を行う工場
 等から発生する NOx (化学反応系 NOx : 濃度が高く濃度変動が大きいのが特徴) を対象。

### 1-2 原理

- NOx は、硝酸や硝酸塩を原料とする化学合成、金属溶解、金属・シリコン表面処理などを発生源とする「化学反応系 NOx」、ボイラーや焼却炉などを発生源とする「燃焼系 NOx」に大別される (図 1 参照)。
- 本技術の適用対象となる「化学反応系 NOx」は濃度が高く変動が大きいことが特徴。(図 2 参照)



図1 NOx発生源

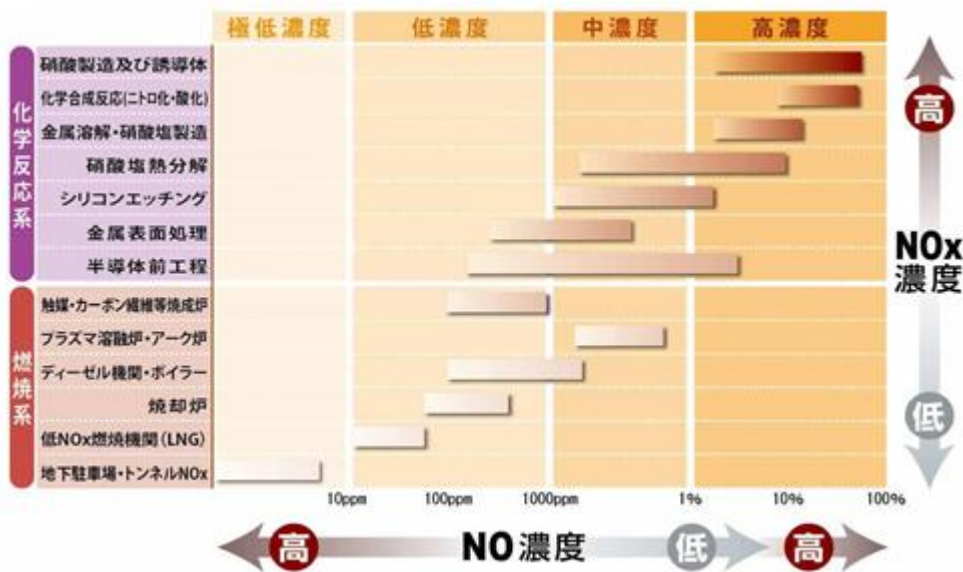


図2 NO<sub>x</sub>発生源施設とNO<sub>x</sub>濃度

- NO<sub>x</sub> ガスを水と反応させると、通常、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)は  $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$  の反応で、硝酸(HNO<sub>3</sub>)と一酸化窒素(NO)が発生する。このNOと元からあったNOは、気相中で酸素(O<sub>2</sub>)と反応させNO<sub>2</sub>としてさらに水に吸収させると、濃度の高いHNO<sub>3</sub>が得られ収率も増加する。つまりこの吸収装置はNO<sub>x</sub> ガスを水とよく接触させかつ十分な酸素を供給することによって次の理想的な反応  $4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4HNO_3$  を起こさせている。この反応を高効率に行わせるため開発したのが、有効接触面積が大きく、濡れても通気性を損なわない、積層巻きにしたガラス繊維製特殊フィルターと、気液混合に最適サイズの液滴を作りフィルター上に液膜を形成する噴霧装置である。(図3及び図4参照)



図3 水へのNO<sub>x</sub>吸収メカニズム

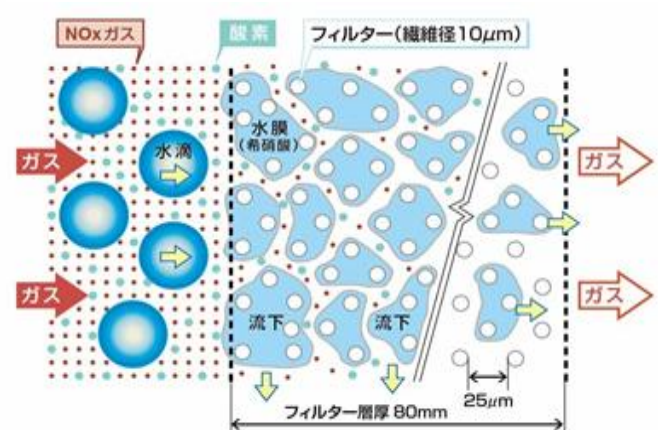


図4 NO<sub>x</sub>吸収イメージ

- フィルター層で形成された液膜はNO<sub>x</sub> を吸収しながら重力流下するため、フィルター層は常に空隙を保持しガスの通過を妨げることなく、流下した液は希硝酸として貯槽、再循環して硝酸濃度を所定の濃度に高めて回収、再利用することを可能としている。(図5 参照)

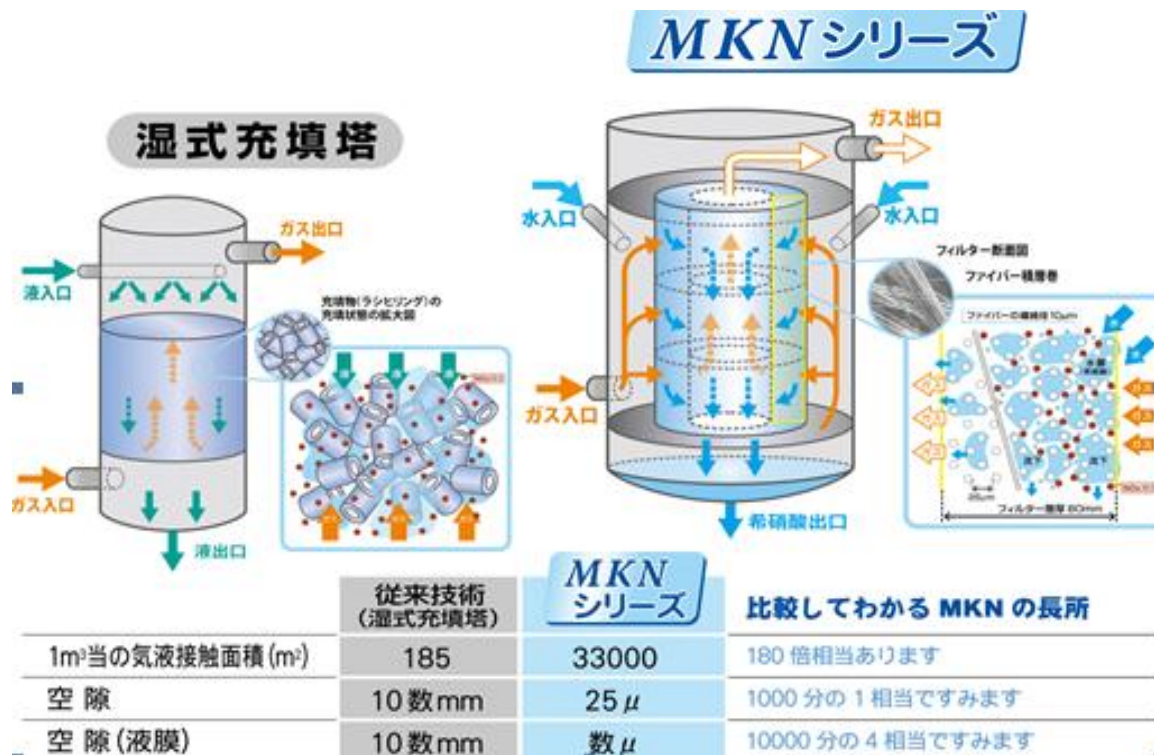


図5 気液接触構造

- 知的財産権の取得状況；
  - 「窒素酸化物の除去装置および除去方法」 特許登録(第 2513111 号) 平成 8 年 4 月 30 日登録
  - 「NO<sub>x</sub> を含有する被処理ガスの脱硝方法」 特許公開(特開 2013-717) 平成 25 年 1 月 7 日公開
  - 「脱硝方法および脱硝装置」 特許公開(特開 2014-240056) 平成 26 年 12 月 25 日公開
  - 「酸化反応を伴うガス浄化装置及びガス浄化方法」 特許出願予定(現在 1 件出願手続き中)

### 1-3 特徴・長所

#### <先進性・独創性>

- 化学合成反応、金属硝酸塩製造、金属硝酸塩熱分解、シリコンエッチング等の施設から排出される高濃度の $\text{NO}_x$ を、薬液などを使用せず水だけで吸収除去し硝酸として回収再利用する。(図6参照) しかも多大に費用の掛かる薬液、廃液処理、排水中の“窒素”処理が不要となり産業廃棄物も出さない。

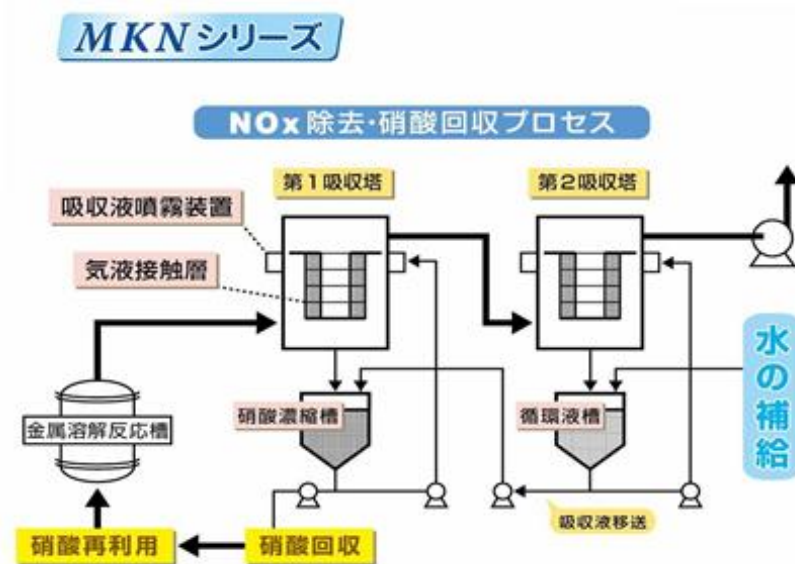


図6 排出ガスから硝酸として回収再利用

- 近年、水質汚濁防止法や水質総量規制によって、排水の窒素規制強化に伴い、排水中の窒素削減対策が必要となっていて、これに対応できる。すなわち、廃液中の硝酸性窒素などをホルムアルデヒドなどの有機還元剤で還元して $\text{NO}_x$ ガスを発生した後、本技術により水吸収除去できるので、排水中の窒素が削減できる。(図7参照)

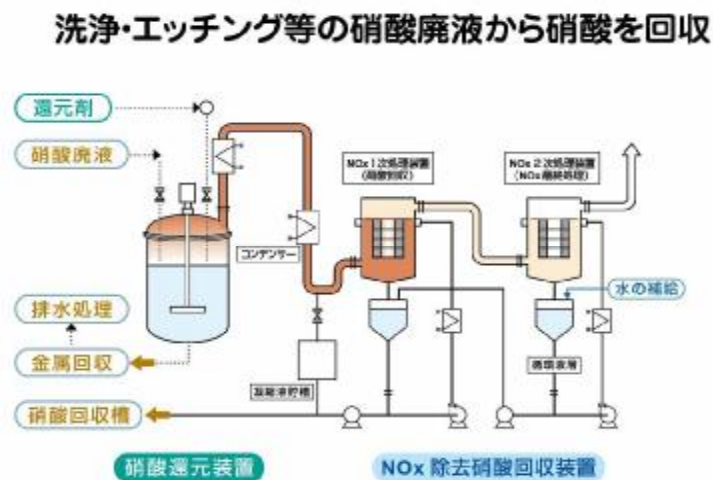


図7 硝酸廃液から硝酸として回収利用プロセス例

## <従来技術・製品との優位性>

- 高濃度で排出されるNO<sub>x</sub> を処理する従来技術として、湿式法では、アルカリ溶液を噴霧するのみで除去する2塔式アルカリスクラバー方式、NO<sub>x</sub> 除去率を上げるためNO<sub>x</sub> 中NOを酸化剤で酸化しNO<sub>2</sub> とし、アルカリ溶液に吸収させるか或いは還元剤でN<sub>2</sub> にする3塔式酸化還元方式がある。また、乾式法としてアンモニアを排ガスに注入・加熱し触媒を通してNO<sub>x</sub> を分解除去する方式がある。アルカリスクラバー方式は、設備費は安いがNO<sub>x</sub> 除去率が低く、高い浄化が望めない。酸化還元方式は複数の充填塔が必要で設備費が高く、薬品を多く使用するため運転・設備管理に多くの労力とコストがかかりかつ廃液処理に多大のコストがかかるという問題がある。乾式のアンモニア還元方式は、熱源や高価な触媒が必要で運転費が嵩みかつアンモニアの漏洩、CO<sub>2</sub> 排出といった二次公害の問題がある。これに対し、湿式NO<sub>x</sub> 除去・硝酸回収装置（MKNシリーズ）は、熱源が不要、薬品漏洩・飛散なし、PM<sub>2.5</sub> やCO<sub>2</sub> の二次生成物がゼロ、排水処理設備が不要、設備メンテナンスフリー、硝酸の再利用が可能といった多くの利点がある。
- 本技術の特徴・長所を箇条書きで列挙すると次のとおり。
  - 高い除去効率、高濃度のNO<sub>x</sub> を効率よく除去
  - NO<sub>x</sub> を硝酸として回収、リサイクル可能
  - 汚泥や廃棄触媒が発生しない
  - 消耗品は不要、水のみ
  - 運転管理はメンテナンスフリー
  - 設置面積が小さく場所をとらない
- 水のみで窒素酸化物を除去する技術は、弊社独自の技術であり、国内外を通じて他社で技術提案はされていない。

## 2 環境性能に関する事項

### 2-1 環境保全・改善効果

- 湿式NO<sub>x</sub> 除去・硝酸回収装置（MKNシリーズ）は、化学反応系NO<sub>x</sub>（濃度が高く濃度変動が大きいのが特徴）を対象として、硝酸や硝酸塩を原料とする化学合成工場、硝酸による金属溶解、金属硝酸塩製造、金属硝酸塩熱分解、シリコンエッチング時に発生する高濃度NO<sub>x</sub> を対象に開発したのでその例を、従来技術と比較しながら述べる。ここでは湿式法をベースに、金属溶解設備において、MKNシリーズ、2塔湿式アルカリスクラバーと3塔湿式酸化還元アルカリ吸収法を比較すると、MKNシリーズはNO<sub>x</sub> 除去率において大きく優れている。（表1参照）

表1 従来技術との比較例 [ケース:金属1000kgを1日に8時間バッチ溶解(20バッチ/月)]

項目	MKNシリーズ	2塔湿式アルカリスクラバー	3塔湿式酸化還元アルカリ吸収法
処理ガス流量 (m <sup>3</sup> /h) ※注	60	6000	6000
処理ガスNO <sub>x</sub> 濃度 (ppm)	180000	1800	1800
処理後のNO <sub>x</sub> 濃度 (ppm)	<20	900	180
NO <sub>x</sub> 排出量 (t/年) NO <sub>2</sub> 換算	<0.4	21.6	4.3
NO <sub>x</sub> 除去率 (%)	>99	50	90

※注)NO<sub>x</sub> 量(流量×濃度)等価換算

- NO<sub>x</sub>除去・硝酸回収実施例を図8及び図9に示す。

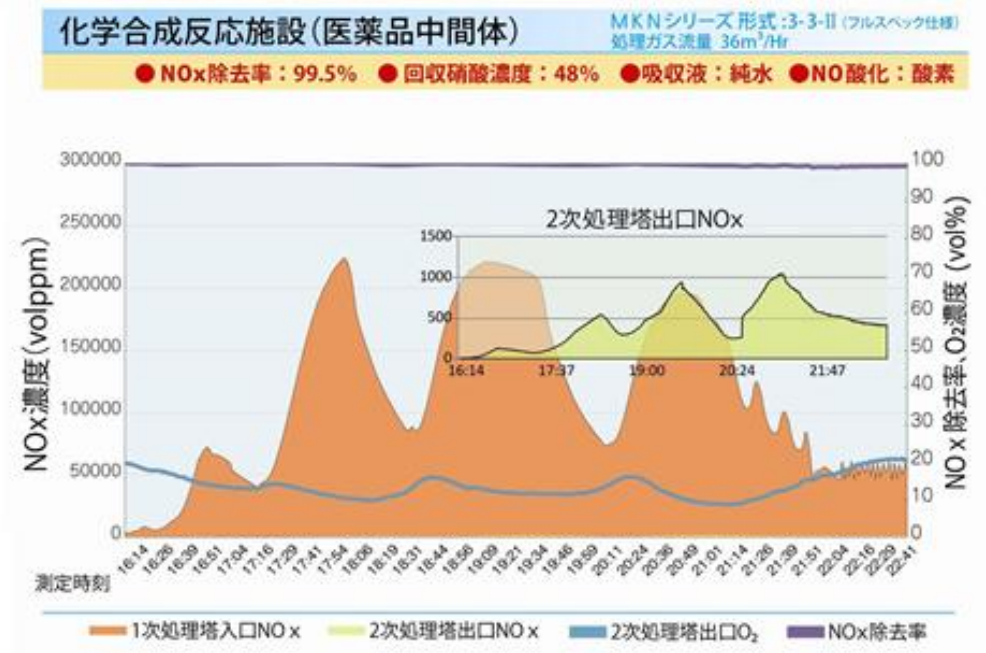


図8 NO<sub>x</sub>除去性能試験実施例(化学合成反応施設)

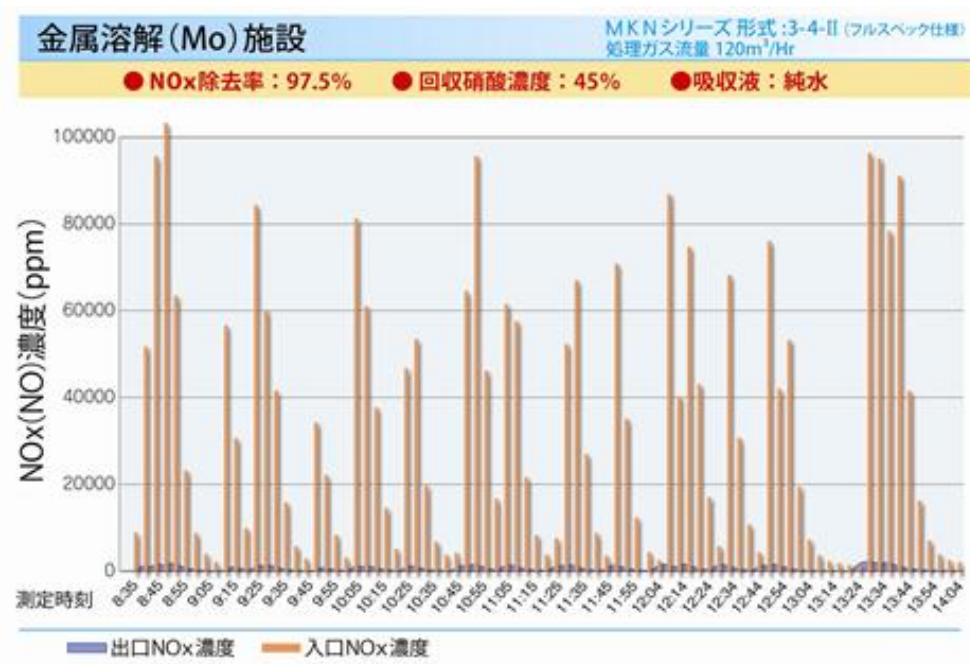


図9 NO<sub>x</sub>除去性能試験実施例(金属溶解施設)

## 2-2 副次的な環境影響

- 特になし。

### 3 経済性

#### 3-1 初期経費と運転・維持管理費

- MKNシリーズは、設備がコンパクトでしかも付帯設備が必要なく小スペースで設置できるので初期投資が小さくなる。運転管理はメンテナンスフリーで汚泥や廃棄触媒も発生しない。消耗品は不要、水のみでよく、非常に経済性に優れている。次の項目で初期投資額等を示す。

#### 3-2 従来技術との経済性比較

- MKNシリーズの設備費は湿式吸収法に比べ約3分の2、乾式触媒還元法に比べ約2分の1と大きく経済的である。理由は付帯設備が必要なく小スペースですむからである。年間の保守運転管理費で比較するとMKNシリーズは保守管理、産業廃棄物のコストがかからず大きく経済的である。さらに硝酸の回収メリットが生ずる。(表2参照)

表2 初期投資額とランニングコスト比較表(処理NO<sub>x</sub>ガス量 10m<sup>3</sup>/h)

項目	MKNシリーズ	3塔湿式酸化還元 アルカリ吸収法	乾式触媒還元方式
初期投資額	約 3,500 万円	約 6,000 万円	約 7,200 万円
ランニングコスト	必要なし	1,050 万円/年	1,500 万円/年
内訳 (1) 薬品等消耗品	0	750	0
(2) 産業廃棄物処理費	0	200	1400
(3) 保守/運転管理費	0	100	100
利益の還元(硝酸回収メリット)	500 万円/年	0	0

### 4 その他

#### 4-1 技術・製品に対する法規制及び関係法令

当該製品に対する法規制及び関係法令はありません。

#### 4-2 品質管理体制等

- 湿式NO<sub>x</sub>除去・硝酸回収装置はアウトソーシングで製造している。  
機器設計及び製作先において
  - ISO14001 登録日 2000.12.08
  - ISO9001 登録日 2006.6.9を取得している。

#### 4-3 販売実績

- 湿式NO<sub>x</sub>除去・硝酸回収装置(MKNシリーズ)は、化学反応系NO<sub>x</sub>(濃度が高く濃度変動が大きいのが特徴)を対象として、金属溶解、金属塩製造、金属塩焼成、電子デバイス製造、化学合成反応、Siエッチング等の多岐にわたる施設に約30基の納入実績がある。(表3参照)

表3 納入実績

No.	納入年	業種	用途	装置型式	処理ガス量	基数
					m <sup>3</sup> /h	
1	1995	写真感光剤	Ag 溶解	MKN1-3- I	60	2
2	1997	造幣局	Ag 溶解	MKN2-1- II	25	1
3	1998	非鉄金属	か焼(アンモニア回収)	MKNH2-2- II	60	1
4	2003	無機化学材料	Ni 鍍金剥離	MKN2-4- I	30	1
5	2004	照明器具製造	Mo 溶解	MKN3-4- II	180	1
6		太陽電池製造	シリコンエッチング*	MKN1-1- I	10	1
7	2005	太陽電池製造	シリコンエッチング*	MKN4-4- II	1,200	4
8	2006	化学工業品	硝酸クロム製造	MKN3-2- I	15	1
9	2007	セラミック製造	焼成炉	MKN4-25- I	1,200	1
10	2008	ガス製造	NO ガス充填	MKN1-1- I	6	1
11		化学工業品	硝酸クロム製造	MKN3-4- I	30	1
12		半導体製造	シリコンエッチング*	MKN1-3- I	24	1
13	2009	非鉄金属	焼成(硝酸熱分解)	MKN4-4- II	130	1
14	2010	非鉄金属	化学反応	MKN1-1- I	6	1
15	2011	医薬品中間体	化学合成反応	MKN3-3- II	30	1
16	2012	非鉄金属	焼成(硝酸熱分解)	MKN4-9- II	162	5
17		非鉄金属	〃	MKN4-9- II	180	4
18	2014	化学工業品	硝酸銀製造	MKN4-3- II	60	1
計						29

● 以下に納入例を示す。

■焼成炉(硝酸熱分解施設) 2012年納入  
MKN-4-9- II 5基<処理ガス量 160m<sup>3</sup>/h >



■金属溶解(Ag)施設 2014年納入  
MKN-4-3- II 1基<処理ガス量 60m<sup>3</sup>/h >

