

オゾン注入-半乾式排ガス処理の反応器内ガス温度が脱硫脱硝性能に及ぼす影響

Effect of gas temperature in the semi-dry reactor using ozone injection on desulfurization and denitration

○木下諒亮*、藤島英勝*、黒木智之*、山本柱**、山崎晴彦*、大久保雅章*

*：大阪府立大学, **：日本山村硝子株式会社

論文要旨

本論文は、ガラス溶解炉排ガスから排出される窒素酸化物、硫黄酸化物の同時除去技術の開発において反応器内ガスの温度が除去性能に与える影響について研究を行ったものである。溶液の噴霧位置を変化させた際の反応器内の温度分布を測定し、ガス局所冷却領域の変化がオゾンによるNOの酸化性能、脱硝、脱硫に及ぼす影響について考察を行った。

This paper reports the effect of the temperature of the gas in the reactor on the removal performance in the development of the simultaneous removal technology for nitrogen oxides and sulfur oxides emitted from the exhaust gas from the glass melting furnace. Effect of the localized cooling area in the reactor on the NO oxidation by ozone, the denitration, and the desulfurization is investigated.

キーワード：排ガス浄化、窒素酸化物、実験室規模

1. はじめに

火力発電所や工場等から排出される窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)は酸性雨や大気汚染などの原因となる有害物質であり、一般に脱硝装置や脱硫装置を導入して規制を満たしているが、本研究の処理対象であるガラス溶解炉排ガスはガラス原料由来の触媒毒を含むため[1-2]、従来の脱硝技術として火力発電所等で用いられる選択触媒還元法(SCR法)[3]の利用が困難である。一方、ガラス溶解炉排ガスに対する脱硫については水酸化ナトリウム(NaOH)を利用した半乾式脱硫装置が用いられている。脱硫装置内では脱硫反応によって亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)が生成され、さらに酸化されて硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)となり装置下流の電気集じん装置やバグフィルタで回収される。 Na_2SO_4 はガラス原料として利用できることから[4]、ガラス溶解炉排ガスの脱硫方法として広く普及している。 Na_2SO_3 は強力な還元剤であることから、オゾン(O_3)を半乾式脱硫装置に吹き込むことで一酸化窒素(NO)を酸化し Na_2SO_3 によって還元させることで脱硫とともに脱硝が期待できる。既報では、半乾式脱硫装置を模擬した実験室規模の半乾式リアクタに対して、水溶液噴霧によって形成された局所冷却領域での O_3 供給を行い、 NO 酸化性能と NO_x 除去性能への影響を明らかにした[5, 6]。 O_3 をリアクタの中央より壁面に対し垂直に噴霧した場合、液ガス比(排ガス量(m^3/min)と噴霧液量(L/min)の比)が $2.0 \text{ L}/\text{m}^3$ の条件において最大 NO 除去率90%、 NO_x 除去率50%、 SO_2 除去率84%を達成した[6]。 $\angle\text{NO}/\text{O}_3$ (注入 O_3 量に対して減少した NO とのモル比)は55%程度であった。これは O_3 をリアクタの中央より壁面に対し垂直に噴霧したことで NO に対して O_3 分布に偏りが生じ、また、リアクタ中央に存在するノズル噴霧による局所冷却域から外れたことが原因であると考えられる。そこで、リアクタ壁面より垂直に O_3 を噴霧し模擬排ガスに対して効率的に O_3 を分布させ、 NO 酸化性能の向上を図った結果、最大 NO 除去率98%、 NO_x 除去率68%、 SO_2 除去率100%を達成し、 $\angle\text{NO}/\text{O}_3$ は88%を達成した[7]。本研究では、リアクタ中央より下向きに O_3 を噴霧し模擬排ガスの流れに対して対向噴流になるようにすることで、さらなる NO 酸化性能の向上を図った。また、噴霧ノズル高さを変化させた際の装置内の温度分布を明らかにし、脱硫脱硝性能に及ぼす影響を調べた。既報では模擬排ガス初期 NO 濃度100 ppm、初期 SO_2 濃度100 ppmとして実験を行ったが、

本研究では実際のガラス溶解炉排ガスに近づけるために初期 NO 濃度 300 ppm、初期 SO₂ 濃度 300 ppm として実験を行った。

2. 原理

プラズマケミカル複合排ガス処理技術とは、非平衡プラズマオゾンナイザによって発生させた O₃ を用いて NO の酸化を行うプラズマプロセスと還元剤を用いるケミカルプロセスを組み合わせることで脱硝を行うものであるが、脱硫を同時に行う場合には脱硫によって生じる Na₂SO₃ を還元剤として用いることが可能である。プラズマプロセスでは、排ガス中の NO を O₃ により酸化させて NO₂ を生成する。排ガス中に SO₂ が含まれている場合においても O₃ と SO₂ の反応は、O₃ と NO の反応に比べて極めて遅いため O₃ は選択的に NO を酸化する。ケミカルプロセスでは、排ガス中の SO₂ がスプレー噴霧された NaOH によって中和反応され、Na₂SO₃ が生成される。その後 Na₂SO₃ により NO₂ を還元させることで、N₂ 及び Na₂SO₄ が生じる。以上の一連の化学反応を式(1)から(3)に示す。



3. 実験装置と実験方法

実験装置概略を図-1 に示す。模擬排ガスとして NO、SO₂ ボンベガスと合成空気を使用し、マスフローコントローラーでそれぞれのガスを所定の流量に調節し、混合容器で混合し模擬排ガスを調製する。ガラス溶解炉から排出される排ガスの温度は 300°C 以上の高温であることから、実排ガス温度を模擬するため管状炉で模擬排ガスを 350°C に加熱し、また、リアクタ側面からの放熱を抑制し、リアクタ出口での排ガス温度を模擬するためにリアクタの外壁をジャケットヒーターで覆いリアクタを加熱している。図-2 に半乾式リアクタの概略を示す。模擬排ガスはガス入口 (z = 0 mm) から導入する。O₃ は z = 100 mm の位置で SUS 製の O₃ 注入管の側面に開けられた穴から下方向に向かって注入される。リアクタ内の噴霧ノズルは上下方向に可変であり噴霧位置を変更することができる。噴霧ノズルから NaOH と Na₂SO₃ の混合溶液を噴霧することにより液滴を含む冷却域をリアクタ内に形成し、そこで NaOH による SO₂ 吸収と O₃ による NO 酸化、Na₂SO₃ による NO₂ 除去を行う。処理後のガスはリアクタ上部出口から排出される。その後ガス分析器によって NO_x、NO、O₂、SO₂、N₂O の濃度を測定する。150°C 以上の高温では O₃ の分解反応が進み NO の酸化効率が低下し、また液滴も存在

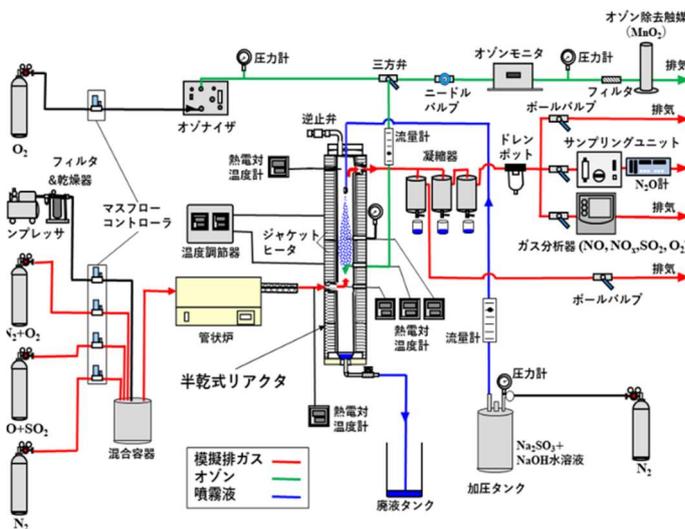


図-1 実験室実験装置概略

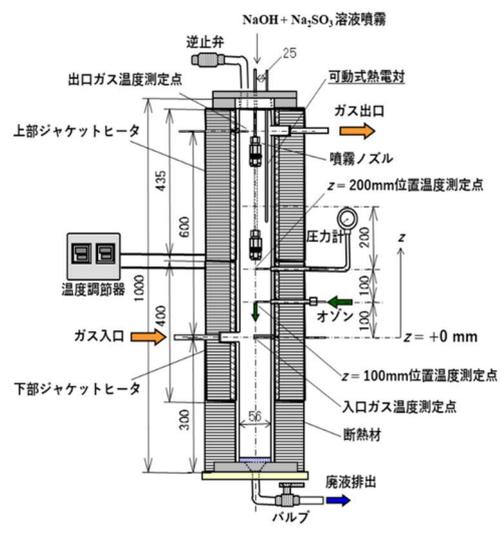


図-2 半乾式リアクタ

しないと考えられる。そこで溶液噴霧によるリアクタ内の温度分布を把握するために、リアクタ内の高さ方向における温度を測定した。図-2にリアクタ装置概略図を示す。本研究では、溶液の噴霧位置を変化させ、可動式熱電対を用いて $z = 250\text{--}550$ mm 間の温度分布を計測した。また、噴霧位置に対する NO 、 NO_x 、 SO_2 の除去率の変化を調べた。

4. 実験結果および考察

4. 1 リアクタ内温度分布の測定

模擬排ガス流量 10 L/min 、噴霧液量 7 mL/min 、初期 NO 濃度及び SO_2 濃度 300 ppm 、 NaOH 濃度 0.20% 、 SO_3^{2-} 濃度 1.0% の条件で、噴霧位置を $z = 150, 200, 300, 400, 450, 500\text{ mm}$ と変更し実験を行った。図-3に噴霧位置とリアクタ内ガス温度の関係を示す。図-3より、噴霧位置の下方に局所冷却領域が形成されていることが分かる。また、噴霧位置 $z = 450\text{ mm}$ 以上では、オゾン注入位置 ($z = 100\text{ mm}$) の温度が 150°C 以上となった。このことから、オゾン注入位置 ($z = 100\text{ mm}$) の温度を NO 酸化に必要な条件である 150°C 以下まで冷却するためには噴霧位置を $z = 400\text{ mm}$ 以下にする必要がある。

4. 2 噴霧位置が脱硫脱硝に及ぼす影響

噴霧位置を変更させるとリアクタ内の温度分布が変化することは前項で明らかになった。次に噴霧位置の変化が脱硫脱硝に及ぼす影響について評価を行う。模擬排ガス流量 10 L/min 、噴霧液量 7 mL/min 、初期 NO 濃度及び SO_2 濃度 300 ppm 、 NaOH 濃度 0.20% 、 SO_3^{2-} 濃度 1.0% 、 O_3 濃度 33 g/m^3 、 O_2 流量 0.20 L/min 、 $\text{O}_3/\text{NO} = 1.0$

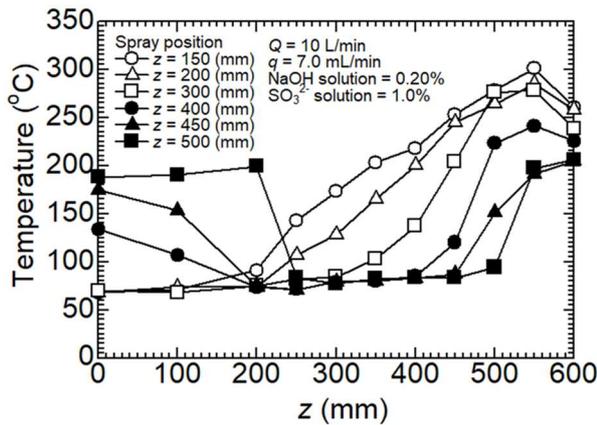


図-3 噴霧位置を変化させた際のリアクタ内の各位置におけるガス温度

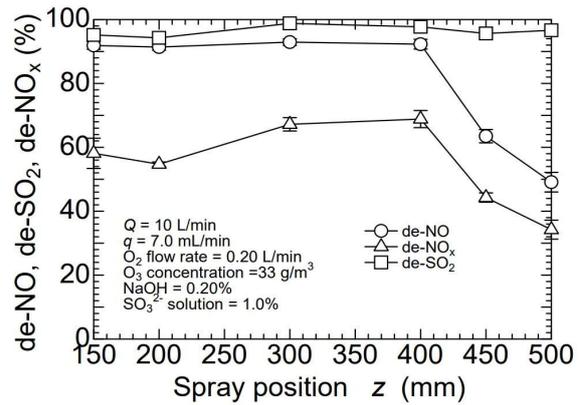


図-4 噴霧位置と NO 、 NO_x 、 SO_2 の除去率の関係

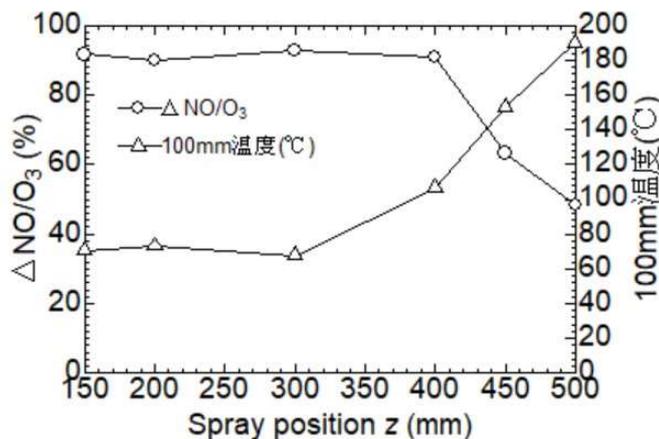


図-5 噴霧位置と $\Delta\text{NO}/\text{O}_3$ 、オゾン注入位置の温度の関係

の条件で、噴霧位置を $z = 150, 200, 300, 400, 450, 500$ mm と変更し実験を行った。図-4 に噴霧位置と NO 、 NO_x 、 SO_2 の除去率の関係を示す。図-4 より、すべての噴霧位置において SO_2 の除去率は 90% 以上を達成したが、 NO_x 除去率は噴霧位置 $z = 400$ mm で最大となった。これは図-3 よりオゾン注入位置 ($z = 100$ mm) の温度を NO 酸化に必要な条件である 150°C 以下まで冷却できており、かつオゾン注入位置から噴霧ノズルまでの距離を長くとれるためだと考えられる。また、図-5 より、噴霧位置 $z = 400$ mm 以下でオゾン注入位置 ($z = 100$ mm) の温度を NO 酸化に必要な条件である 150°C 以下まで冷却できており、 $\angle\text{NO}/\text{O}_3$ は約 90% を達成していた。

5. 結論

本研究では、噴霧ノズル高さを変化させた際の装置内の温度分布を明らかにし、脱硫脱硝性能に及ぼす影響を調べた。リアクタ内温度分布の測定結果より、ノズル噴霧位置を $z = 400$ mm にするとオゾン注入位置 ($z = 100$ mm) の温度が 150°C 以下となり、かつオゾン注入位置から噴霧ノズルまでの距離を長くとることができることがわかった。このときの $\angle\text{NO}/\text{O}_3$ は約 90% となり、平均除去率は $\text{de-NO} = 92\%$ 、 $\text{de-NO}_x = 69\%$ 、 $\text{de-SO}_2 = 98\%$ となり最大となった。

謝辞

実験に協力いただいた水口雄太氏 (当時修士 2 年生)、西岡涼介氏、福田悠太氏 (当時修士 1 年生) に深く感謝する。本研究の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業総合開発機構 (NEDO) の助成事業 (戦略的省エネルギー技術革新プログラム: JPNP12004) の成果を受けている。

参考文献

- [1] Yang, B., Shen, Y., Shen, S. and Zhu, S., Regeneration of the deactivated $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{ATS}$ catalyst for $\text{NH}_3\text{-SCR}$ of NO_x in glass furnace, *Journal of Rare Earths*, Vol. 31, No. 2 (2013), pp. 130-136.
- [2] Wang, B., Pan, Z., Du, Z., Cheng, H., and Cheng, F., "Effect of impure components in flue gas desulfurization (FGD) gypsum on the generation of polymorph CaCO_3 during carbonation reaction," *J. Hazard. Mater.*, Vol. 369 (2019), pp. 236-243.
- [3] Li, J., Chang, H., Ma, L., Hao, L., and Yang, R. T., "Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over metal oxide and zeolite catalysts-A review", *Catalysis Today*, Vol. 175, No. 1 (2011), pp. 147-156.
- [4] Min'ko, N. I. and Binaliev, I. M., Role of sodium sulfate in glass technology, *Glass and Ceramics*, Vol. 69, No. 11-12 (2013), pp. 361-365.
- [5] Yamamoto, H., Kuroki, T., Fujishima, H., Yamamoto, Y., Yoshida, K., Okubo, M.: NO_x and SO_x removals for exhaust gas in glass melting furnace using a plasma and dry chemical hybrid process, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*. Vol. 82, No. 843 (2016), 16-00255 (in Japanese).
- [6] Yamamoto, Y., Yamamoto, H., Takada, D., Kuroki, T., Fujishima, H. and Okubo, M., Simultaneous removal of NO_x and SO_x from flue gas of a glass melting furnace using a combined ozone injection and semi-dry chemical process, *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 38, No. 3 (2016), pp. 211-218.
- [7] Yamasaki, H., Mizuguchi, Y., Maeda, K., Fujishima, H., Kuroki, T., Yamamoto, H. and Okubo, M., Performance evaluation of semi-dry flue gas desulfurization and denitration from flue gas of a glass melt using nonthermal plasma combined process, *Mechanical Engineering Journal*, Vol. 8, No. 2, 2021.