

ガラス繊維式ガス吸収装置を用いた窒素酸化物の処理に対する 気相酸化および反応吸収の影響

The effect of oxidation in air phase and reactive absorption on the NO_x treatment with
glass fiber type of gas absorber

安田昌弘*, ○片岡元志*, 堀江孝史*, 沖田愛利香*, 浅野真**

*大阪公立大学大学院工学研究科 **公害防止機器研究所

論文要旨

ボイラーや焼却炉からの排気ガスには、人体や動植物に有害な窒素酸化物などが含まれる。特に、一酸化窒素(NO)は、水に対する溶解度および反応性が低く、燃焼排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)の約9割を占める。窒素酸化物の除去効率を高め、NO_x 除去装置の処理風量を高めるためには、NO を効率よく二酸化窒素(NO₂)に酸化した上に反応吸収により硝酸塩として除去する必要がある。本研究ではオゾンの気相酸化のあるなしで、ガラス繊維フィルターを充填物とする吸収装置を用いた NO 主体の NO_x 除去性能の比較を行った。

Nitrogen oxides (NO_x) which are harmful to human beings and the animals and plants are contained in the exhaust gas from a boiler and an incinerator. About 90% of the NO_x in combustion gas exhaust gas is NO. Since solubility and reactivity of nitrogen monoxide (NO) against water are quite low, NO oxidation to NO₂ and chemical reaction absorption are required to enhance the removal efficiency of the nitrogen oxide and processing gas volume. In this study, using NO_x absorber having glass fiber filter as a packing materials and sodium hydroxide as an absorbent, the removal efficiencies of the NO-based NO_x were compared in the presence or absence of ozone oxidation.

キーワード：窒素酸化物、一酸化窒素、酸化

1. はじめに

窒素酸化物 (NO_x) は一酸化窒素 (NO) , 二酸化窒素 (NO₂) とその会合体の総称で、これらは光化学スモッグや酸性雨の原因物質の一つであり、特に NO₂ は生体を壊死させるなどに悪影響を与える。このため、排ガスなどには NO_x の排出基準が設けられ、NO_x 濃度の低減が要求される。NO_x の排出源の一つである硝酸を用いた金属溶解やエッチングなどの化学プロセスからは1000ppm以上の高濃度 NO_x が発生する。高濃度 NO_x をガラス繊維フィルターを充填物とする吸収装置（以下 GF 装置と略す）を用いて水吸収すると 90%以上除去できるが、1000ppm 以下の低濃度の NO_x が排出される。また、処理ガス量が多い燃焼排ガスなどの 1000ppm 以下の NO_x に対して GF 装置を用いて水吸収させると、NO_x 除去率が 25~45%と低いという問題点がある¹⁾。1000ppm 以下の NO_x 除去に酸化剤として 14wt%以上の高濃度過酸化水素 (H₂O₂) 水を用いると NO_x 除去率が 90%で効率よく除去ができた。しかしながら、H₂O の酸化速度が遅く、処理ガス量が高流量のとき、除去に限界があった¹⁾。そこで高流量での GF 装置の NO_x の除去率の向上のために、水酸化ナトリウム水溶液を用いた反応吸収による NO_x 除去について検討した。

2. 装置および実験方法

実験設備のフロー図を Fig. 1 に示す。吸収塔内部で、液はステンレスプレート上部のノズルから噴霧され、同心円状に広がり、ガラス繊維フィルター外表面を流下する。ガスは液の流れと垂直な方向から供給され、液をフィルター内部に押し込みながら流れる。ガスと液は重力により分離される。液は塔底のバルブから排出される。吸収液は水道水または $0.72 \sim 0.85 \text{ mol/dm}^3$ 水酸化ナトリウム水溶液を用いた。水道水の場合は吸収液は吸収塔を一度だけ通過

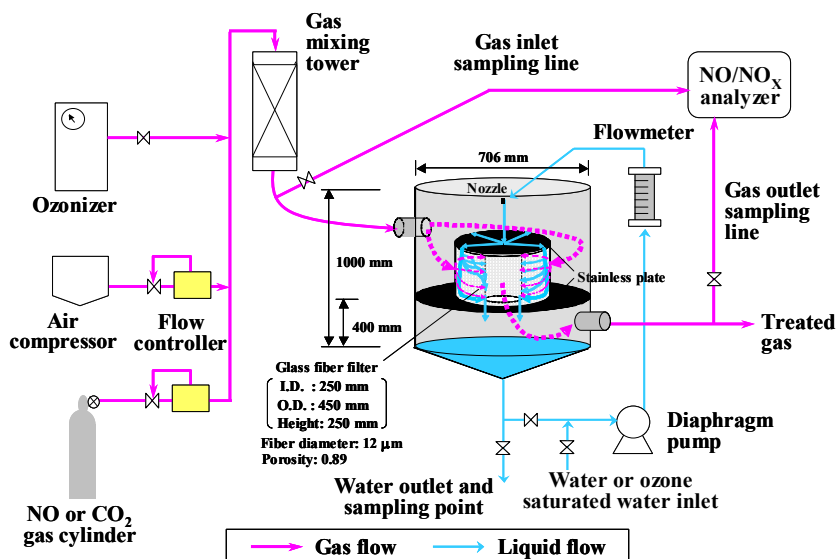


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

させ、水酸化ナトリウム水溶液の場合はダイアフラムポンプを用いて吸収液を 100% 循環させた。処理 NO_x ガスは NO ボンベ（住友精化, Osaka）とエアークOMPレッサ（日立製作所, Tokyo）から出る空気で希釈・混合させたものを用いた。NO_x 濃度は化学発光式 NO_x 計（ベスト測器, Kyoto）を用いて吸収塔入口濃度、吸収塔出口濃度の測定をした。最高出力 30 g/hr のオゾンを生成するオゾナイザ（PZ-3A 特型;ロキテクノ）をオゾンの NO の酸化実験に使用した。酸素の供給源として乾燥空気を使用した。

NO_x ガス流量、吸収液流量、吸収塔入口 NO_x 濃度および NO/NO_x 比を所定の値に調整した。吸収塔出口の NO_x 濃度が一定になったのを確認し、出入口 NO_x 濃度から NO_x 除去率を算出した。

3. 結果と考察

3.1 NO_x の主成分が NO のときの GF 吸収装置での反応吸収

Table 1 で NO_x の主成分が NO のとき（オゾン酸化を用いないとき）の NO_x 除去率の結果を示す。表から明らかなように、処理ガス量の増加とともに NO_x 除去率は低下するが、NO_x の反応吸収の場合は NO_x 除去率が大きく低下しないことがわかる。処理ガス量が多くなると、ガスと液の接触時間が減少し、ガス吸収量が減少したためだと考えられる。

この結果を気相および液相の反応から考察する。気相の NO_x 中の NO₂ や NO₂ の 2 分子会合体である N₂O₄ は、水に溶解すると HNO₂, HNO₃ を生成する。一方で NO は水にほとんど溶解しない。NO は気相酸化されて NO₂ になり水に溶解する、または NO₂ と会合反応を起こして N₂O₃ を生成し、水に溶解して HNO₂ を生成する。NO の吸収は主に NO₂ の吸収が関与する。このように NO_x は水吸収され、液相で HNO₂ と HNO₃ を生成するが、HNO₂ は HNO₃ の共存する酸性下で不安定であ

Table 1 NO_x removal efficiency for NO rich NO_x gas (NO/NO_x = 0.75 ~ 0.94)

吸収液	水道水		NaOH水溶液	
	処理ガス量 [dm ³ /min]	入口NO _x 濃度[ppm]	NO _x 除去率 [%]	入口NO _x 濃度[ppm]
10.0	221.6	59.85	230.8	80.33
	205.9	41.00	192.0	65.03
	194.5	24.57	190.6	52.60
20.0	762.3	71.14	785.6	91.07
	797.5	58.52	797.6	86.32
	803.1	43.89	798.9	80.33

※吸収液流量(0.200 dm³/min), NaOH 濃度(0.73 ~ 0.77 mol/dm³)

り、式(1)のように、分解反応を起こし水に不溶な NO が放散される。



このため、水での吸収 NO_x 除去率は、NO の酸化速度が遅いため NO₂ の枯渇とともに頭打ちになる。一方で吸収液が NaOH 水溶液である反応吸収のとき、NO₂、N₂O₄ は NaOH と反応して吸収されると NaNO₂、NaNO₃ を生成する。また、NO は溶解しないため、直接液相の NaOH と反応しないが水吸収される時と同様に N₂O₃ の生成や気相酸化によりゆっくり NO₂ となり、液相で安定な NaNO₂ となる。



亜硝酸と硝酸の塩である NaNO₂ と NaNO₃ はいずれも安定であり、HNO₂ のように分解されず NO が放散されない。このため、NO_x の除去率が向上したと考えられる。このように、NO_x の主成分が NO のときの NO_x 除去率は、NO の遅い気相酸化速度に影響を受けた。これは、NO_x 濃度が高いと、気相の NO 酸化速度が増加し、NO_x 除去率が高くなることから裏付けられた。反応吸収にしても一定の反応時間を要し、平均滞留時間の減少（処理ガス量の増加）とともに低下した。

3.2 NO_x の主成分が NO₂ のときの GF 吸収装置での反応吸収

Table 2 に NO_x の主成分が NO₂ のときの NO_x 除去率の結果を示す。表から明らかのように、処理ガス量の増加とともに NO_x 除去率は低下したが、NO_x 反応吸収の場合、NO_x 除去率は 90%以上と高くなった。

水吸収の場合は、液相での HNO₂ の生成に伴う NO の放散のため NO_x 除去率は低下したものと考えられる。NO_x 濃度が高いときは、気相の NO 酸化速度が増加するため、NO_x 除去率が高くなると思われる。反応吸収の場合は、式(3)で気相に存在する NO が NaOH との反応により吸収できたと考えられ、非常に高い NO_x の除去率を示した。また、処理ガス量が多くなると NO_x 主成分が NO のときと同様に NO_x 除去率の若干の低下がみられた。3.1 および 3.2 の結果から、気相において NO の迅速な酸化と反応吸収を組み合わせると NO_x 除去率を高められることがわかった。

Table 2 NO_x removal efficiency for NO₂ rich NO_x gas (NO/NO_x = 0.28 ~ 0.35)

吸収液 処理ガス量 [dm ³ /min]	水道水		NaOH水溶液	
	入口NO _x 濃度[ppm]	NO _x 除去率 [%]	入口NO _x 濃度[ppm]	NO _x 除去率 [%]
10.0	201.9	71.47	194.3	98.72
20.0	190.4	61.30	200.8	96.08
40.0	189.1	51.76	185.1	91.54
10.0	751.9	78.63	811.3	99.15
20.0	773.2	70.34	784.6	97.59
40.0	780.8	57.36	778.6	96.78

※吸収液流量(0.200 dm³/min), NaOH 濃度(0.73 ~ 0.77 mol/dm³)

Table 3 Effect of liquid flow rate on NO_x removal efficiency

NO/NO _x [-]	0.31 ~ 0.36		0.86 ~ 0.94	
吸収液流量 [dm ³ /min]	入口NO _x 濃度[ppm]	NO _x 除去率 [%]	入口NO _x 濃度[ppm]	NO _x 除去率 [%]
0.104	191.2	52.39	190.1	91.88
0.200	190.6	52.60	185.1	91.54
0.300	190.1	52.61	189.5	91.60
0.104	799.2	80.42	799.9	96.68
0.200	798.9	80.33	778.6	96.78
0.300	798.9	80.09	767.6	96.93

※NaOH 濃度(0.73 ~ 0.80 mol/dm³), 処理ガス量 (40.0 dm³/min)

3.3 NO_x 除去率に対する吸収液流量の影響

Table 3 には、処理ガス量を 40.0 dm³/min に一定にして、吸収液流量変化を変化させたときの NO_x

除去率を示す。表から、吸収液流量が変化しても NO_x 除去率はほとんど変化しなかった。これは、吸収液がガラス繊維フィルターの空隙部分に占める割合は吸収液流量を変化させてもほとんど変化しない²⁾ため、気液接触面積の変化につながらなかったと考えられる。

4. 結語

1000ppm 以下の NO_x に対して、NO_x の主成分が NO であっても NO₂ であっても、GF 装置での NO_x 吸収除去では、NaOH 水溶液を用いる（アルカリ吸収）と吸収時の NO の放散が低減され、NO_x の除去率が向上した。さらに、オゾンを用いて NO を NO₂ に酸化させると、90%以上まで NO_x 除去率が高まった。また、吸収液流量に NO_x の除去率が影響されないことも示された。

引用文献

- 1) 三枝洋介, 大阪府立大学卒業論文(2021).
- 2) 大安晃, 大阪府立大学卒業論文(2015).