

オゾン注入-半乾式排ガス処理の共存 SO₂ と Na₂SO₃ 添加が脱硝性能に及ぼす影響

Effect of coexisting SO₂ and Na₂SO₃ addition on denitration in the semi-dry exhaust gas treatment using ozone injection

○田中大雅*、黒木智之*、山崎晴彦*、山本柱**、大久保雅章*

*：大阪公立大学，**：日本山村硝子株式会社

論文要旨

本論文は、オゾン注入-半乾式排ガス処理によるガラス溶解炉から排出される窒素酸化物、硫黄酸化物に対する同時除去技術の開発において、共存 SO₂ と Na₂SO₃ 添加が脱硝性能に及ぼす影響について研究を行なったものである。NO 濃度 300 ppm の条件に対して、共存 SO₂ 濃度を 600 ppm とし脱硝反応により NO₂ 還元に必要な Na₂SO₃ を生成させる場合と、共存 SO₂ 濃度を 300 ppm とし不足分の Na₂SO₃ を添加した場合の脱硝性能の比較を行った。

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

窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)は酸性雨などの大気汚染を引き起こす有害物質であり、大気中に放出する前に処理が必要である。火力発電所などでは触媒を利用した脱硝装置[1]および脱硫剤を利用した脱硫装置により排ガス処理が行われているが、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[2-3]、触媒を利用した脱硝装置を利用することが困難である。一方、脱硫装置には副生物である硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) をガラス原料として利用が可能な[4]、水酸化ナトリウム (NaOH) を脱硫剤と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 (Na₂SO₃) が生成され、さらに酸化されて Na₂SO₄ 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。我々は、脱硫反応で強力な還元剤である Na₂SO₃ が生成されることに着目し、オゾン (O₃) を半乾式脱硫装置に吹き込むことで一酸化窒素 (NO) を二酸化窒素 (NO₂) に酸化し、Na₂SO₃ によって窒素に還元させる脱硝・脱硝同時処理技術の開発を行ってきた。既報では NO 濃度 = 300 ppm, SO₂ 濃度 = 300 ppm のように NO 濃度と SO₂ 濃度が等しい条件で実験が行われてきた。しかし、ガラス溶解炉実機プラントにおける排ガスに関しては、NO 濃度が 300 ppm、SO₂ 濃度が 600 ppm のように NO 濃度よりも SO₂ 濃度が 2 倍程度高くなっている。SO₂ が全て NaOH と反応すると、理論上、O₃ による NO 酸化で生成した NO₂ を全て N₂ に還元処理できる量の Na₂SO₃ が生成される。また、脱硫装置内の反応場で Na₂SO₃ が生成することから、Na₂SO₃ を噴霧液に添加する場合に比べ、噴霧までの酸素による酸化の影響を抑制できる可能性もある。以上のことから、NO と SO₂ の濃度が等しい条件に比べ、NO_x 除去性能の向上が期待できる。そこで本研究では共存 SO₂ 濃度が NO_x 除去性能に及ぼす影響を明らかにするため、SO₂ 濃度を変化させた条件で NO_x 除去実験を行った。

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、脱硝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。O₃は化学的に不活性なNOを反応性に富むNO₂に酸化する酸化剤に用いられ、その酸化反応は迅速である。一方、O₃とSO₂との反応は極めて遅く、排ガス中のNOとSO₂が共存条件において、O₃はNOを選択的にNO₂に酸化させることが報告されている。ガラス溶解炉においては燃料と原料から発生するSO₂はスプレー噴霧するNaOH水溶液によって容易に中和反応され、この反応によって強力な還元性を持つNa₂SO₃が生成する。ケミカルプロセスでは、SO₂の中和反応によって生じたNa₂SO₃でNO₂をN₂ガスに液相還元させ、Na₂SO₃をNa₂SO₄に酸化させる。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℃以上の高温であることから、実機排ガス温度を模擬するため管状炉で模擬排ガスを350℃に加熱した。また、反応塔側面からの放熱を抑制し、反応塔出口での排ガス温度を模擬するために反応塔の外壁をジャケットヒータで覆い反応塔を加熱している。模擬排ガス流量10 L/min、噴霧液量7 ml/min、O₂濃度を12%に設定した。また反応塔に注入するO₃ガス流量は0.20 L/min、O₃濃度は33 g/m³とした。図-2に半乾式反応塔の概略を示す。この反応塔は内径56 mm、高さ980 mmのSUS304製の円筒容器である。反応塔壁面上段に全長420 mmのヒータ、下段に全長400 mmのヒータが取り付けられておりPID制御によって温度を制御することで反応塔壁面温度を一定に保ち、2段のヒータを用いて反応塔内のガスを加熱し、実際の半乾式脱硫装置の高温排ガス条件を模擬する。反応塔鉛直方向(上向き:+)にz軸を設定し、模擬排ガス入口をz = 0 mmと設定した。また、反応塔z = 100 mm地点において、O₃注入管の先端が反応塔中央に設置され、O₃が模擬排ガスの流れに対して逆向きに対向噴流になるように注入される。ガス出口はz = 600 mmとした。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。反応塔内の熱電対は、実験装置の構造上、z = 0、100、200、600 mm位置の計4点に取り付け温度計測を行った。

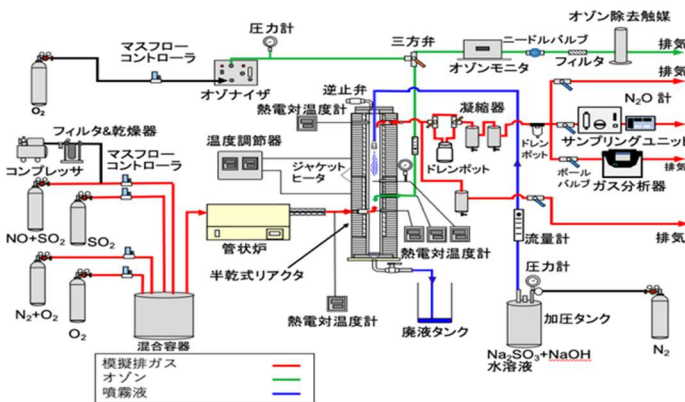


図-1 実験室実験装置概略

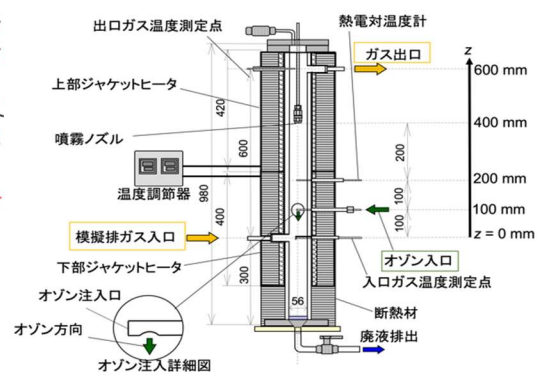


図-2 半乾式反応塔

4. 実験結果および考察

4. 1 NaOH 濃度が脱硝脱硫に及ぼす影響

初期 NO 濃度を 300 ppm 及び初期 SO₂ 濃度を 600 ppm とすると NaOH と SO₂ が当量反応することで生成する SO₃²⁻ によって NO を 300 ppm 還元することが可能である。そこで反応塔で式(3)の当量反応に必要な SO₃²⁻ を生成した場合の脱硝脱硫に与える影響を明らかにする。まず、SO₂ 濃度が 600 ppm の場合で十分な脱硫効率を得るために必要な NaOH 濃度を明らかにするために NaOH 濃度の変化が脱硝脱硫に与える影響について調べた。実験条件は NaOH 濃度を 0.30、0.40、0.50% と変化させた。SO₂ 濃度が 600 ppm の場合、式(2)の当量反応のために必要な NaOH 濃度は 0.30% である。また、理論上生成される Na₂SO₃ で NO₂ が全て処理できるため噴霧液の SO₃²⁻ 濃度を 0% とした。その結果を図-3 に示す。NO、NO_x、SO₂ の平均除去率 η_{NO} 、 η_{NOx} 、 η_{SO2} は NaOH 濃度が 0.30% のとき、 $\eta_{NO} = 79\%$ 、 $\eta_{NOx} = 60\%$ 、 $\eta_{SO2} = 91\%$ 、0.40% のとき $\eta_{NO} = 77\%$ 、 $\eta_{NOx} = 58\%$ 、 $\eta_{SO2} = 99\%$ 、0.50% のとき $\eta_{NO} = 84\%$ 、 $\eta_{NOx} = 65\%$ 、 $\eta_{SO2} = 100\%$ となった。NaOH 濃度と η_{SO2} の関係から、NaOH 濃度が 0.40% の場合と 0.50% の場合では η_{SO2} はほとんど変わらないことから NaOH 濃度は 0.40% で良いことがわかる。また、 $\Delta NO/O_3$ は、それぞれ 78% (NaOH 濃度 = 0.30%)、81% (0.40%)、82% (0.50%) となり、 $\Delta NO_x/NO$ は、それぞれ 82% (NaOH 濃度 = 0.30%)、81% (0.40%)、83% (0.50%) となった。

4. 2 亜硫酸ナトリウム添加の有無の比較

SO₂ 濃度が 300 ppm の場合、生成される Na₂SO₃ では NO₂ の半分の量しか処理できないため Na₂SO₃ を噴霧液に添加して実験を行った。このときの噴霧液の SO₃²⁻ 濃度を 0.15% とした。NO 酸化率 (注入したオゾン量に対する処理前と処理後の NO 量 (mol/min) の差を割合であらわしたもの) を表す $\Delta NO/O_3$ は NaOH 濃度 0.20% (当量比 1.33) のとき 72% となった。また、還元率 (O₃ により生成した NO₂ の減少率) を表す $\Delta NO_x/NO$ は NaOH 濃度 0.20% (当量比 1.33) のとき 73% となった。 $\Delta NO/O_3$ に関しては SO₂ が 300 ppm で噴霧液に反応に十分な Na₂SO₃ を添加した場合には 73% であるのに対し、SO₂ が 600 ppm で噴霧液に Na₂SO₃ を添加しない場合では 78-82% と僅かに増加した。また $\Delta NO_x/NO$ についても Na₂SO₃ を添加した場合で 75% であり、Na₂SO₃ を添加しない場合では、81-82% とわずかに増加した。また、Na₂SO₃ を添加しない場合には O₃ 注入点の平均温度が Na₂SO₃ を添加している場合に比べて 40°C 程度低かった。このことから噴霧の広がりが増加したことによって O₃ 注入点付近での局所冷却領域が増加し、O₃ の

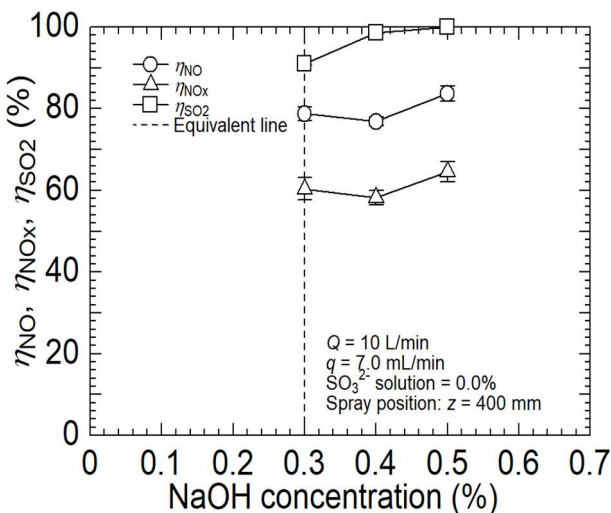


図-3 NaOH と除去率の関係

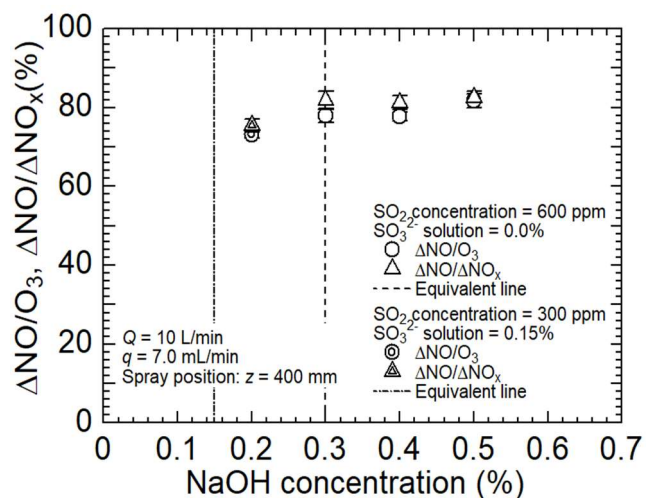


図-4 NaOH と $\Delta NO/O_3$ 、 $\Delta NO_x/NO$ の関係

熱分解が抑制される。それによって $\Delta\text{NO}/\text{O}_3$ は Na_2SO_3 を添加しない条件で増加した。また、 $\Delta\text{NO}_x/\text{NO}$ に関しても Na_2SO_3 を添加していない場合、噴霧液の粘度が減少し噴霧角が広がることによって NO_2 と Na_2SO_3 の気液接触範囲が増加し NO_2 の還元反応が促進されたためと考えられる。よって SO_2 が600 ppmである場合には、 Na_2SO_3 を噴霧液に添加する場合に比べ、高効率に NO_x 除去が可能である。

5. 結論

SO_2 初期濃度が600 ppmの条件では、 NaOH 濃度の増加に伴い、 NO 、 NO_x 除去率は影響が見られなかった。一方、 SO_2 除去率は0.40%以上で99%以上となったことから NaOH は0.40%が良いことがわかった。また、 Na_2SO_3 が添加されていない条件で $\Delta\text{NO}/\text{O}_3$ 、 $\Delta\text{NO}_x/\text{NO}$ ともに増加した。 $\Delta\text{NO}/\text{O}_3$ に関しては O_3 注入点の温度が相対的に 40°C 程度低くなっており、局所冷却領域が増加した。それによって O_3 の熱分解が抑制されたためである。また、 $\Delta\text{NO}_x/\text{NO}$ は、 Na_2SO_3 を添加しないことによって噴霧液の粘度が減少し噴霧角が増加したことによる気液接触範囲の増加により増加したと考えられる。

謝辞

実験に協力いただいた西岡涼介氏、福田悠太氏(当時修士2年生)、木下諒亮氏(当時修士1年生)に深く感謝する。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [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.