

プラズマ・ケミカル複合技術を用いた ガラス溶解炉向け脱硫脱硝処理

日本山村硝子(株) 環境室

山 本 柱

NO_x and SO_x removals for exhaust gas in glass melting furnace using a plasma and chemical hybrid process

Hashira Yamamoto

Environmental Affairs Office,

Nihon Yamamura Glass Co., Ltd.

1. はじめに

ガラスびん溶解炉は重油や都市ガスなどの燃料を用いて、約 1500℃ の温度で原料を溶解している。この排ガスには、高温燃焼に伴う窒素酸化物 (NO_x=NO+NO₂) や原料と燃料由来の硫黄酸化物 (SO_x=SO₂+SO₃) が多く含まれている。SO_x は脱硫装置で水酸化ナトリウム (NaOH) などのアルカリ性水溶液で処理され、微粒子は下流の電気集塵機で捕集される。この脱硫反応による副生成物は硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) であり、ガラス原料として再利用できる。この脱硫方式は、環境負荷低減とともに副生物の原料利用可能な環境浄化設備として広く利用されている。一方、燃焼によって生じる NO_x のほとんどは難水溶性の NO であり、この脱硫設備では処理できない。脱硝技術とし

て、触媒とアンモニアとを用いる選択的接触還元脱硝法 (SCR) があるが、脱硝のための反応温度が高く、また排ガスに含まれる粘性ダストや高濃度の SO_x が触媒被毒となるなどの課題があった¹⁾。このため低 NO_x バーナーや低空気比燃焼など、燃焼側での NO_x 排出抑制を行っている。しかしながら、低 NO_x バーナーでは大幅な NO_x 排出低減は難しく²⁾、NO_x を十分に抑制できる後処理技術の確立が望まれている。

近年、プラズマ技術を応用した NO_x 処理についての報告がなされている³⁾。この技術は排ガスの NO を大気圧平衡プラズマによって酸化するプラズマプロセスと、酸化によって生じた NO₂ を亜硫酸ナトリウム (Na₂SO₃) 水溶液によって還元除去するケミカルプロセスとを組み合わせた複合技術である。このプラズマ・ケミカル複合処理技術 (PCHP) はガラス溶解炉排ガスの脱硝にも適しており、一般的脱硫処理設備に組み込めば、経済的な排ガス処理設備を構築できる可能性がある。本報では、当社のガ

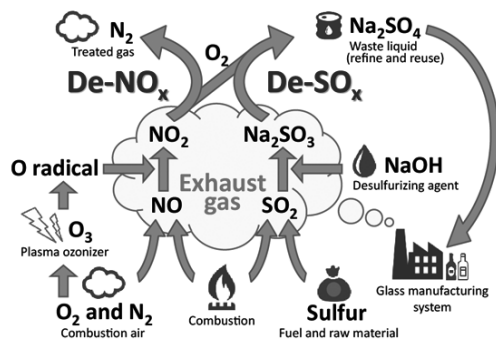
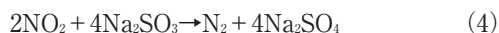
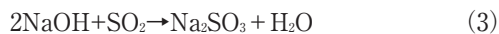


図1 プラズマ・ケミカル複合技術を用いたガラス用溶解炉向け同時脱硫脱硝排ガス処理

ラス溶解炉の排ガスを用いて、湿式脱硫設備の一部に PCHP の技術を導入したパイロットスケール試験について紹介する^{4), 5)}。

2. プラズマ・ケミカル複合脱硫脱硝処理技術

図1にパイロットスケールの実証試験装置の模式図を示す。この技術は、燃焼排ガスのNOをオゾン（O₃）によって酸化するプラズマプロセスと、その酸化されたNO₂を脱硫反応との生成物であるNa₂SO₃水溶液によって還元除去するケミカルプロセスとを組み合わせた同時脱硫脱硝技術である。プラズマプロセスでは酸素を原料としてO₃を発生させ、排ガスのNOを水溶性のNO₂に酸化する。NOと共に排ガスに含まれるSO₂は、湿式の排ガス処理設備でNaOH水溶液によって中和処理され、還元性を持つNa₂SO₃となる。脱硫反応塔においてNa₂SO₃水溶液は、O₃によって酸化されたNO₂をN₂に還元させ、Na₂SO₄となる。PCHPの一連の化学反応を式(1)から(4)に示す。



3. 実験装置ならびに実験方法

実験は、188 t/d のガラス原料を都市ガスの

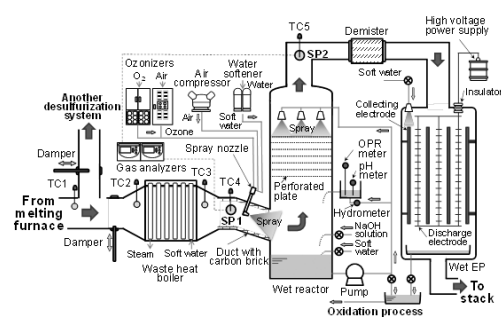


図2 パイロットスケール実証試験装置（湿式排ガス処理設備）

燃焼で溶解するガラスびん製造用溶解炉で実施された。この時の燃焼排ガス量は21,500 m³N/hであった。図2にパイロットスケール実証試験装置の概略図を示す。この排ガス設備処理は、廃熱ボイラ、湿式脱硫反応塔および湿式電気集塵機から構成される。本実験では溶解炉の排ガスの一部を別の設備へ分流し、実験の排ガス量が約1/3になるように調整した。廃熱ボイラ後のダクトには軟水-圧縮空気と共にオゾンガスを噴霧する三流体スプレーノズルが備えられている。このスプレーにより排ガスを冷却することでオゾンの熱分解を抑制し、オゾンの酸化反応に適した温度域を形成させる。オゾンは二種類のオゾンナイザ（荏原実業製、EW-90 Z, PSA付、3台）（増田製作所製、HCII-OC 70, 酸素ガス、4台）から供給され、排ガスのNOをNO₂に酸化させる。酸化反応の下流側の脱硫反応塔（内径φ=2.3 m, 高さ12 m）では、NaOH水溶液で排ガスのSO₂を処理するとともに、その脱硫生成物のNa₂SO₃で酸化されたNO₂を除去する。反応塔の廃水にはNa₂SO₄が含まれ、これは晶析工程を経て再びガラス原料に使用される。反応塔前後（測定点SP1, SP2）では、NO, NO_x, SO₂の濃度を測定した。

4. 実験結果および考察

実験は排ガス量6,735 m³N/hで行った。スプレー設備は、7.6 L/minの冷却水とエアを二流体のミスト状で噴霧することで排ガスを冷

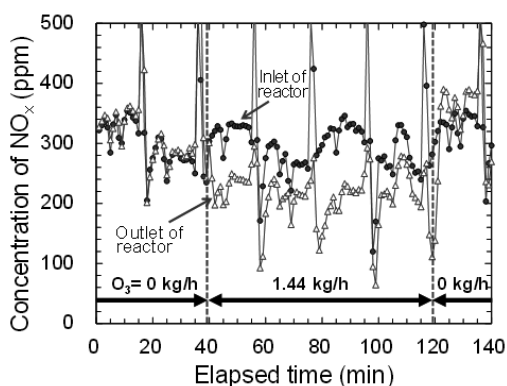


図3 プラズマ・ケミカル複合処理によるオゾン注入の効果⁴⁾

却すると共に、オゾンガスを1.4 kg/h（オゾン濃度46 g/m³）で供給した。なお、この時のオゾン発生エネルギー効率は81 g/kWhである。また、脱硫反応塔の循環液のpHは7.5で、SO₂（入口濃度134 ppm）の脱硫率は98%であった。

図3にNO_x濃度（O₂濃度15%換算）の経時変化の一例を示す。NO_x濃度が20分間毎に大きく変動しているが、これは燃焼交換による影響である。反応塔入口側のNO_x濃度の平均値は301 ppm（NO=279 ppm）であった。一方、出口側NO_x濃度は、O₃を注入していない条件（0-40分と120-140分）では入口側と同じ値を示すが、O₃を注入することで出口側濃度は平均222 ppm（NO=193 ppm）まで減少した。これはO₃により排ガスのNOが酸化され、さらに反応塔内でNO₂が除去されることでNO_xが減少したと考えられる。

図4に、注入したO₃のモル量に対する除去されたNOのモル量の比と排ガス温度との関係を示す。図にはパイロットスケールの結果に加えて、実機の1/50000スケール実験機での実験結果も合わせて示す⁶⁾。NOとO₃は式(2)で示したようにモル比が1:1で反応する。この反応は室温では90%以上のNOの酸化効率を示すが、ガス温度が高くなるとともにその酸化効率は低下し、300℃では12%程度となる。パ

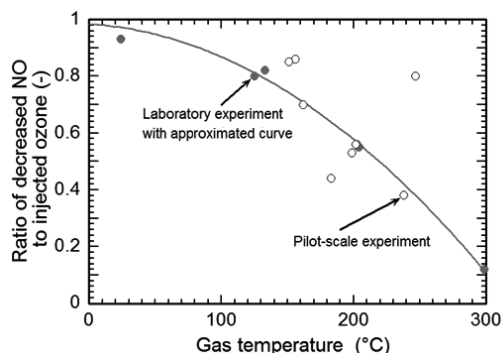


図4 注入したオゾンモル量に対する除去されたNOのモル量の比と排ガス温度の関係⁵⁾

イロットスケールにおけるNOの酸化効率は、排ガス温度が156℃の条件で86%もの高い酸化効率を示された。しかしながら、排ガス温度が238℃の酸化効率は38%となり、その値が大きく低下した。この結果から、十分なNOの酸化効率を得るためには、O₃はおおよそ150℃より低い温度で反応させる必要があることがわかった。

5. おわりに

ガラス溶解炉排ガスの湿式脱硫設備にプラズマ・ケミカル複合技術を導入したパイロットスケール実験により、ガラス溶解炉排ガスで同時脱硫脱硝できることを実証した。今後はガラス溶解炉の環境負荷低減に向けて、プラズマ・ケミカル複合技術の開発をさらに進め、実炉の排ガス処理装置に実装する予定である。

謝辞

本研究は、大阪府立大学工学研究科の大久保雅章教授、黒木智之准教授、藤島英勝客員研究員との共同研究によるものである。また、実証実験に協力いただいた関係者各位に謝意を表する。

参考文献

- 1) Yang, B., Shen, Y., Shen, S. and Zhu, S., Regeneration of the deactivated TiO₂-ZrO₂-CeO₂/ATS catalyst for NH₃-SCR of NO_x in glass furnace, Journal of Rare Earths, Vol. 31, No. 2 (2013), pp. 130 - 136.

- 2) 上島光浩, 岩木亮, 脇村誠, 野田進, 小沼義昭, 高温空気流中における浮上がり噴流火炎の予混合化燃焼と NO_x 低減, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 71, No. 701 (2005), pp. 310 – 315.
- 3) 大久保雅章, 藤島英勝, 大塚馨一, 燃焼機器排ガスのプラズマ複合処理技術, プラズマ・核融合学会誌, Vol. 89, No. 3 (2013), pp. 152 – 157.
- 4) 山本柱, 黒木智之, 藤島英勝, 大久保雅章, プラズマ・ケミカル複合技術を用いたガラス溶解炉向け湿式排ガス処理パイロットスケール実験, 環境工学総合シンポジウム講演論文集 (2014).
- 5) H. Yamamoto, T. Kuroki, H. Fujishima, and M. Okubo, Pilot-scale exhaust gas treatment for a glass manufacturing system using a plasma combined wet chemical process, Mechanical Engineering Journal, Vol. 3, No. 1 (2016), Paper No. 15-00549.
- 6) 黒木智之, 山本柱, 藤島英勝, 高田大地, 山戸雄介, 大久保雅章, ガラス溶解炉向けオゾン注入・ケミカル複合脱硝処理システムー半乾式モデル装置による試験ー, 静電気学会誌, Vol. 38, No. 1 (2014), pp. 52 – 58.