

# プラズマ・ケミカル複合脱硫脱硝技術 －実証試験と流体シミュレーション－

日本山村硝子(株) 環境室

山本 柱

## SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> removals for exhaust gas using a plasma-chemical hybrid process - Demonstration test and simulation of gas flow -

Hashira Yamamoto

Environmental Affairs Office, Nihon Yamamura Glass Co., Ltd.

### 1. はじめに

ガラスびんは、原料の溶解、清澄、成形、徐冷の各製造工程を経て製品となる。一方、溶解工程における炉内温度は約 1500 °C であるため、高温燃焼に伴う窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) や硫黄酸化物 (SO<sub>x</sub>) を含む排ガスが発生する。これら環境負荷物質を含む排ガスは、環境規制が厳格化している現在において直接大気放出することなく、排ガス処理装置によって排出基準を遵守した低減がなされている。SO<sub>x</sub> に含まれる SO<sub>3</sub> は、排ガス温度が硫酸露点に達すると設備を腐食するため、脱硫装置で処理している。また、ばいじんは電気集塵機やバグフィルタなどの集塵装置で捕集される。これら脱硫・集塵装置は、排ガス処理設備として広く利用されてい

る。一方、NO<sub>x</sub> は選択的接触還元脱硝法 (SCR) によって処理する方法もあるが、排ガスに含まれる粘着性ダストや高濃度の SO<sub>x</sub> が触媒毒となるなどの課題がある。このため低 NO<sub>x</sub> パーナーの使用や低空気比燃焼など、溶解炉側での NO<sub>x</sub> 排出抑制が行われている。しかしながら、大幅な NO<sub>x</sub> 低減は難しく、排出濃度を十分に低減できる後処理技術の確立が望まれている。

### 2. プラズマ・ケミカル複合脱硫脱硝処理

ガラス溶解炉排ガスに対して、プラズマ・ケミカル複合処理 (PCHP) を適用することを目指し、当社は大阪府立大学と共同で技術開発を行っている。本技術の開発は、ガラス製造プロセスや既存の脱硫・集塵装置に影響を与えないことが不可欠であるため、実機排ガスを想定した条件でラボ装置を用いた実験<sup>1-3)</sup> によってガラス製造設備への影響を評価している。さらにその成果をもとにガラス溶解炉用排ガス処理設備に PCHP の要素技術を組み、パイロットスケールで実証試験を行ってきた。

〒 660-8580

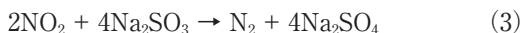
兵庫県尼崎市西向島町 15-1

TEL 06-4300-6067

FAX 06-4300-6383

E-mail: yamamoto\_h3@yamamura.co.jp

PCHPを組み込んだガラス溶解炉の半乾式排ガス処理システムを図1<sup>4)</sup>に示す。排ガスは、反応塔で排ガス温度を調整するとともにSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>を除去し、後段の電気集塵機やバグフィルタでダストを集塵することで、環境負荷物質が低減される。PCHPによる一連の反応を以下に示す。



反応(1)は、プラズマオゾンナイザで発生させたオゾンガスを用いてNO<sub>x</sub>に含まれるNOをNO<sub>2</sub>に酸化する。この反応は、オゾンの熱分解を抑制する必要があるため、三流体(オゾン-冷却水-エア)スプレーで形成させた150°C以下の局所冷却域で行う。反応塔内に設置された別の二流体ノズルからは水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液が噴霧され、反応(2)によりSO<sub>x</sub>が脱硫されるとともに亜硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)が生成する。これら2つの反応で生成するNO<sub>2</sub>とNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>は、反応(3)によってNO<sub>x</sub>が除去され、反応塔内で脱硫・脱硝が完結する。反応生成物のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は、後段の集塵装置で捕集され、ガラス原料に再利用される。

### 3. パイロットスケールでの実証試験

図1に示したガラス溶解炉の半乾式排ガス処理設備においてパイロットスケールでの実証試験を行った<sup>4)</sup>。プラズマオゾンナイザは、酸素供給源としてPSAを備える無声放電式オゾンナイザ(EW-90Z, 荏原実業(株), 3台)と液体酸素を用いた浴面放電式オゾンナイザ(HC II-OC70×12, 増田研究所(株), 4台)の2種類を試験に用いた。反応塔入口の排ガス条件は、乾き排ガス量16800 m<sup>3</sup>N/h, 温度490-493°C, NO<sub>x</sub>濃度222-235 ppm, NO濃度214-226 ppmであった。三流体スプレーノズルによって、オゾン用冷却水(0.80 m<sup>3</sup>/h)を噴霧することで

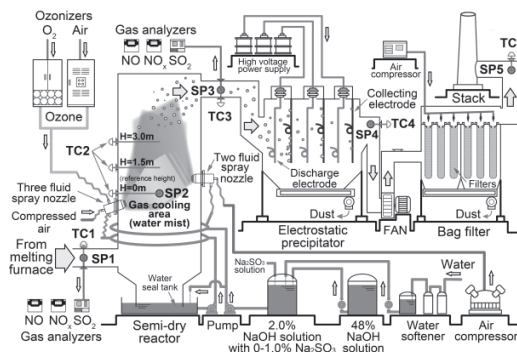


図1 ガラス溶解炉向け半乾式排ガス処理設備

150°C以下の局所冷却域を形成させ、その領域の反応場に1.78 kg/hのオゾンガスを供給した。NaOH水溶液は2.0%の濃度で0.69-0.76 m<sup>3</sup>/h噴霧した。

図2は注入オゾンのモル量に対する除去されたNOのモル量の比(NO酸化効率)と排ガス温度との関係を示す。図には実証試験の結果に加えて、実験室の小規模実験機での結果を比較して示す<sup>1)</sup>。NOとオゾンは式(1)で示したようにモル比が1:1で反応する。この反応は常温付近では90%以上の酸化効率を示すが、高温になるに従いその効率が低下する。実証試験における酸化効率は、96°Cの条件で64%の酸化効率が示された。酸化反応場を冷却することは、オゾンによる酸化反応に効果的であることが確

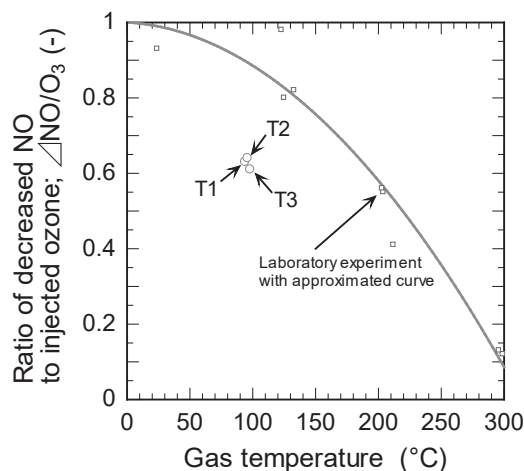


図2 NO酸化効率 (de-NO/O<sub>3</sub>) と温度との関係

認された。さらに、 $\text{de-NO}_x/\text{O}_3$  は 78% と高い効率を得られた。以上の実証試験により、PCHP を用いたガラス溶解炉排ガスの半乾式脱硫脱硝処理が可能であることが確認された。

#### 4. 実証試験結果に基づく熱流体解析

オゾンによる NO の酸化反応は、これまでの研究から排ガス温度が  $150^\circ\text{C}$  を超えるとオゾンが熱分解によって NO 酸化性能が低下するという結果が得られている。そのため、最適な酸化効率を得るためには反応場における温度や反応時間が重要になる。しかしながら、実証試験で計測される排ガスの温度や流れなどの代表値は、反応場の状態を知るには十分でない。よって、反応塔内の状態を詳細に把握するために反応塔内の流れと温度の可視化を目的とする熱流体解析 (CFD) を行った。

CFD の条件は実証試験の結果から代表的な結果を用いた。CFD は、状態を定常、乱流モデルを  $k-\varepsilon$  とし、形状作成を 3 次元モデルとした。オゾンおよび冷却水噴霧、NaOH 水溶液噴霧の各ノズル条件は、オフラインで測定した粒

子径や噴霧パターンのデータを用いた。

図 3 に反応塔内の流れのベクトルを流速ごとに色分けして示す。y は反応塔入口のダクトの中心を基準にした高さ (m) を示す。y = 0 の排ガス導入部は、約 10 m/sec の流速で排ガスが反応塔に入り、反対側の壁で上下へと流れ方向が分かれる。y = 2 ~ 4 のノズル設置高さでは、スプレーした液体粒子によってベクトルと流速が影響を受けている。しかしながら、反応塔出口では 1 m/sec 程度の流速に整流されていた。

図 4 にスプレー噴霧による液体粒子の軌跡を示す。液体粒子は滞留時間を色別に示し、軌跡が消失すると蒸発が完了することを表す。ガス温度はスプレー噴霧部において約  $100^\circ\text{C}$  まで局所的に冷却されており、反応場がオゾンの熱分解温度以下であることを確認した。

#### 5. おわりに

ガラス溶解炉排ガスの脱硫設備にプラズマ・ケミカル複合技術を組み込み、同時脱硫脱硝が可能であることを実証した。その結果を用いた熱流体解析を行うことで、実測が難しい反応塔の内

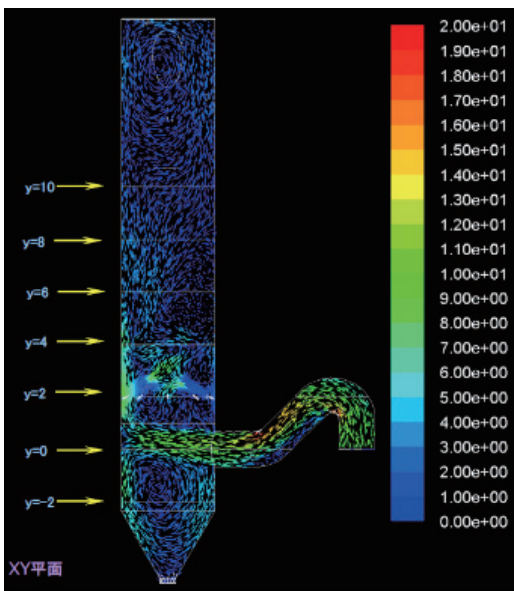


図 3 反応塔内の流れのベクトル (単位 :m/sec)

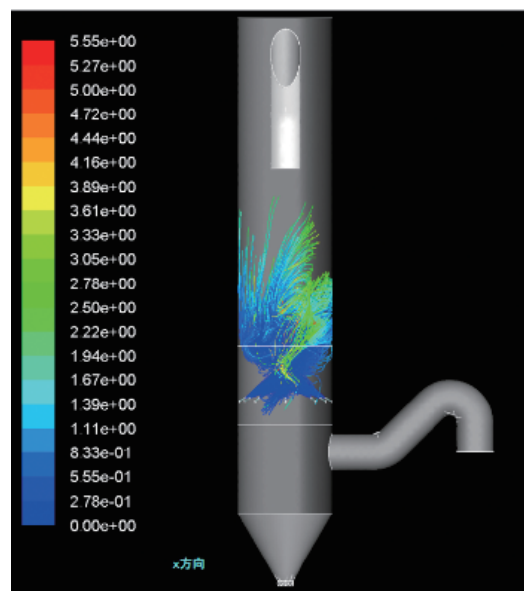


図 4 スプレー噴霧による粒子の軌跡 (単位 :sec)

部の温度や流れの状態を可視化することができた。

本技術は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の平成 30 年度戦略的省エネルギー技術革新プログラムに採択されている<sup>5)</sup>。今後は本技術をより発展させ、NEDO プログラムにおいて実用化開発を進めていく予定である。

#### 参考文献

- 1) 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, pp.52-58, 2014
- 2) Y. Yamamoto, H. Yamamoto, D. Takada, T. Kuroki, H. Fujishima, M. Okubo, “Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> 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, pp.211-218, 2016
- 3) 山本 柱, 黒木 智之, 藤島 英勝, 山本 雄理, 吉田 昂太, 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乾式脱硫脱硝処理”, 日本機械学会論文集, Vol.82, No.843, Paper No.16-00255, total 12 pages, 2016
- 4) H. Yamamoto, T. Kuroki, H. Fujishima, M. Okubo, “Pilot-scale NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> aftertreatment using a two-phase ozone and chemical injection in glass-melting-furnace exhaust gas”, Proceedings of the 2018 Electrostatics Joint Conference, Boston, USA, 2018-6
- 5) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, “平成 30 年度「戦略的省エネルギー技術革新プログラム」の第 1 回公募に係る実施体制の決定について”, [https://www.nedo.go.jp/koubo/DA3\\_100222.html](https://www.nedo.go.jp/koubo/DA3_100222.html), 2018 年 5 月 21 日