

湿式及び乾式装置による窒素酸化物低減実験

三 好 康 彦

要 旨

一酸化窒素 (NO) 濃度を0.1 ~5.5ppm程度に調整し、オゾンと反応させて二酸化窒素とし、それぞれアルカリ充填塔、チオ硫酸ソーダ充填塔及び活性炭吸着塔を通過させ、各除去装置のNO除去率を調査した。その結果は次のとおりであった。

(1) アルカリ充填塔方式

アルカリ洗浄液のpHは10に設定し、試料ガス量を100ℓ/分 (液ガス比=300ℓ/m³, SV=180/H) から500ℓ/分 (液ガス比=60ℓ/m³, SV=890/H) に増加させると、NO除去率は50%から20%に急激に低下した。また、アルカリ洗浄液のpHが8 から10の間では除去率に変化はなかった。

(2) チオ硫酸ソーダ充填塔方式

試料ガス量が100ℓ/分 (液ガス比=300ℓ/m³, SV=180/H) 程度と少ない場合は、NO除去率は90% 以上あるが、300ℓ/分 (液ガス比=100ℓ/m³, SV=540/H) 以上では60% 以下に低下し、500ℓ/分 (液ガス比=60ℓ/m³, SV=890/H) では50% 程度となった。

(3) 活性炭充填方式

試料ガス量が100ℓ/分 (SV=870/H) では、95% 程度のNO除去率があり、300ℓ/分 (SV=2600/H) では90% 前後、600ℓ/分でも86% の除去率があった。600ℓ/分のときのSVは5200/Hで、実用化の見込みがあると考えられた。なお、活性炭の形状によっても除去率が異なり、破碎炭より成形炭のほうが除去率が高かった。

Reduction Experiment of Nitrogen Oxide by Wet and Dry Devices

Yasuhiko Miyoshi

Summary

Removal efficiencies of NO gas at low concentrations (0.1~5.5ppm), using ozone gas, were investigated with sodium hydroxide solution-alkali packed tower, sodium thiosulfate solution-packed tower and activated charcoal-packed tower, respectively. The results were as follows:

(1) Sodium hydroxide solution-alkali packed tower

The removal efficiencies of NO gas radically decreased from 50% to 20%, when the amount of the sample gas was increased from 100ℓ/min (L/G (Liquid/Gas) ratio=300ℓ/m³, SV=180/H) to 500ℓ/min (L/G ratio=60ℓ/m³, SV=890/H) when the value of sodium hydroxide solution was 10. However, there was no change of the removal efficiencies of NO gas when the pH was in the range of 8-10.

(2) Sodium thiosulfate solution-alkali packed tower

The removal efficiencies of NO gas were more than 95% at the sample gas rate of 100ℓ/min (L/G

ratio=300 l/m³, SV=180/H) . However, the removal rate was reduced to less than 60% when the rate was more than 300 l/min (L/G ratio =100 l/m³, SV=540/H) and about 50% at 500 l/min (L/G ratio=60 l/m³, SV=890/H) .

(3) Activated charcoal-packed tower

The removal efficiencies of NO gas were more than 95% at the sample gas rate of 100 l/min (SV=870/H) , around 90% at 300 l/min (SV=2600/H) and 86% even at 600 l/min (SV=5200/H) . The prospect of utilization is believed to be possible in the case of 600 l/min because of SV values of more than 5000/H . The removal efficiencies were different depending on the kinds of charcoals, and of those, molded charcoal showed higher removal efficiencies of NO gas than broken ones.

1 はじめに

東京都では、環境基準項目である二酸化窒素 (NO₂) について、一般環境大気測定局と自動車排出ガス測定局で大気汚染状況の常時測定を行っている。一般環境大気測定局は1994年度において、44局中24局 (達成率54.5%) で環境基準を達成しているが、自動車排出ガス測

定局では30局中わずか5局 (達成率16.7%) で環境基準を達成しているに過ぎない。

こうした状況に対し交通対策や自動車排ガス対策など種々のことが計画され、またあるものは実施されているが、決め手となる対策がないのが現状である。こうしたなかで道路沿道やトンネル排ガスなど限定した領域での

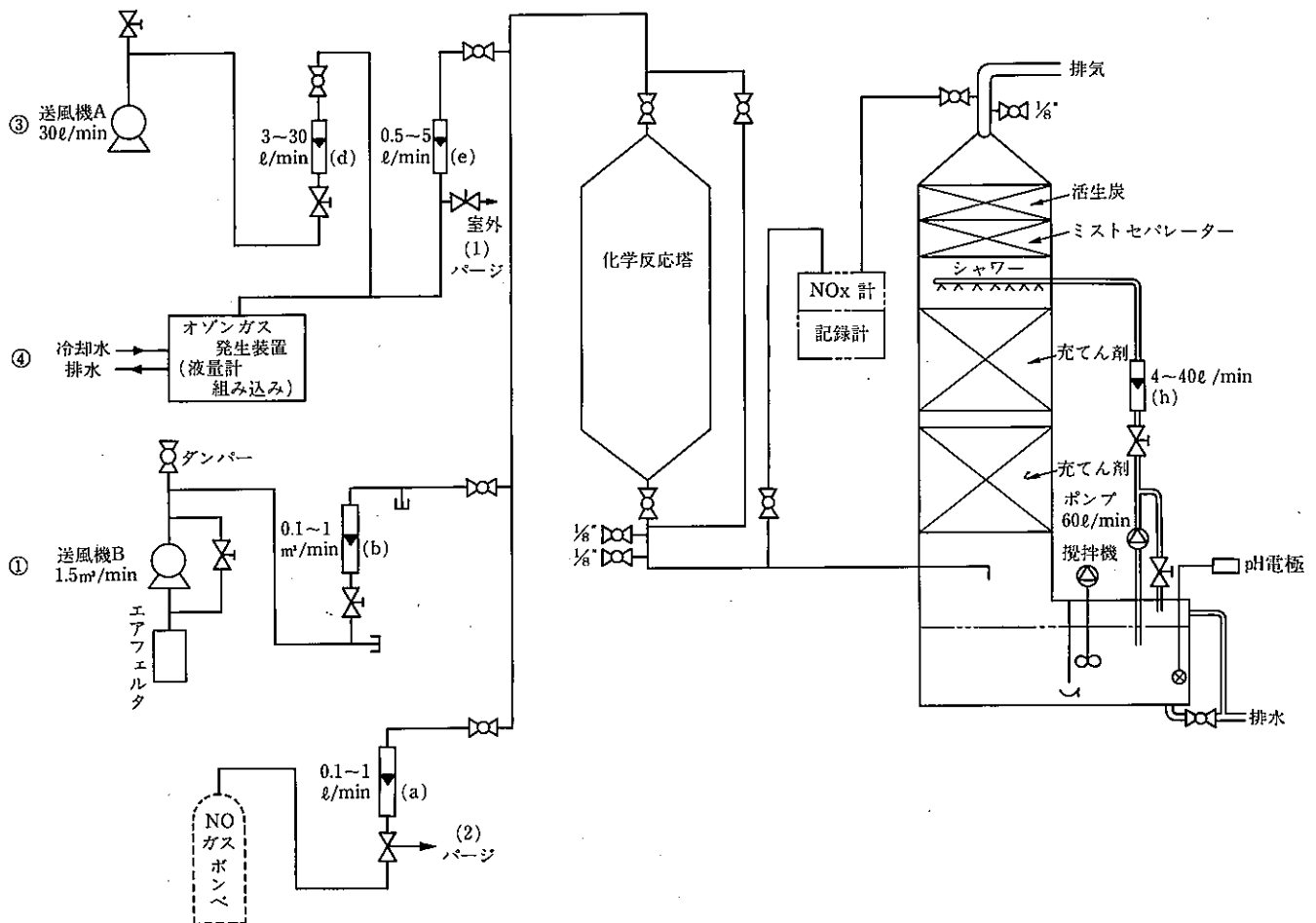


図1 窒素酸化物低減装置フローシート

排ガス対策も検討されている。

限定された領域での対策にも種々あるが、この報告では道路沿道の自動車排ガスを吸引して脱硝する方法を想定して、実験室内で道路沿道に相当する一酸化窒素 (NO) 濃度の空気を調整し、オゾンでNO₂に酸化して、除去方式としてアルカリ充填塔方式、チオ硫酸ソーダ充填塔方式及び活性炭吸着方式を用い、それぞれの除去率を調査し、実用化への検討を行った。

2 実験装置及び操作概要

(1) 装置の構成

実験装置のフローを図1に示した。装置全体は、NOガスボンベからNOガス取り出し部、NOガス希釈部、オゾンガス発生部 [発生能力1時間5g、東芝(株)、機種WOR-1B]、オゾンガス希釈部、化学反応塔 (直径40cm、高さ1.5m、容積150ℓ)、充填塔 (充填剤としてテラレットを使用、容積29cm×29cm×20cmの充填部×2) 及び活性炭充填部 (27.5cm×27.5cm×9cm=6.8ℓ) である。制御・測定部は洗浄液pH制御、オゾン濃度計 [紫外線吸収法、ダイレック(株)]、NO_x濃度計、記録計、電気制御盤、ガスライン及び架台である。なお、化学反応塔はガスの滞留時間を取り、オゾンとNOガスの反応を十分に行うためのものである。

(2) 操作概要

NOポンベの圧力調整弁から一定流量のNOガスを流量制御した空気中で0.1~5.5ppmに希釈して調整し、これにオゾンガス発生装置で生成したオゾンを適当に空気希釈してNOと反応させNO₂又はN₂O₅とし、洗浄塔 (洗浄液はアルカリ溶液又はチオ硫酸ソーダ溶液。洗浄液使用の場合は活性炭は使用しない。) 又は活性炭充填部 (活性炭を使用する場合は洗浄液を使用しない。) へ試料ガスとして導入した。なお、洗浄液使用の場合はいずれも液流量を30ℓ/分に設定した。

(3) 試料採取場所及び測定

NO濃度及びオゾン濃度は洗浄塔 (又は活性炭充填塔) の直前と直後にあるサンプリング口からガスを吸引して測定した。洗浄塔直前のNO濃度はオゾン発生装置で発生したオゾンガスを装置外 (図1中の(1)) にパージしながら測定した。同様に、洗浄塔入口オゾン濃度はNOガスを装置外 (図1中の(2)) にパージしながら測定した。なお、それぞれガスをパージしながら測定した理

由は、低濃度で安定したNOやオゾンの発生を途中で中断し、またそれを再開した場合、正確に元の濃度にすることが困難だからである。

3 実験結果及び考察

(1) アルカリ充填塔方式

図2に入口NO濃度と入口オゾン濃度をそれぞれ1.1

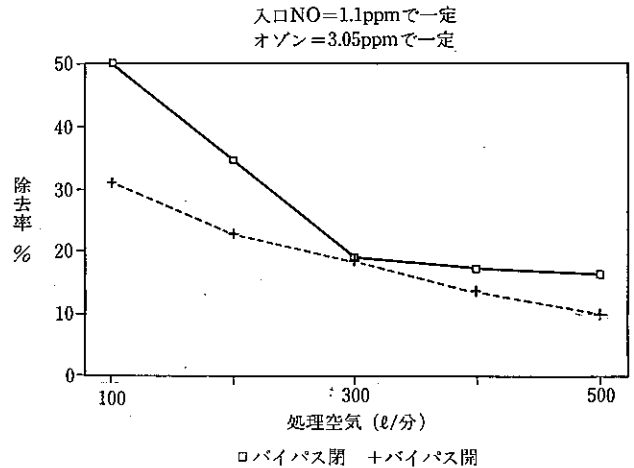


図2 アルカリ充填塔方式

ppm及び3.05ppmに固定して、流量を100から500ℓ/分に増加した場合のNO除去率を示した。バイパス閉は試料ガスが化学反応塔を経由してオゾンとNOの反応に十分な時間が与えられてアルカリ充填塔へ入る場合を指し、バイパス開は化学反応塔を経由しない場合を指す。NO除去率は、試料ガスが化学反応塔を経由するときは流量が100ℓ/分 (液ガス比=300ℓ/m³、SV=180/H: SVはSpace Velocityの頭文字をとったもので、充填塔又は活性炭1m³当たり1時間に通過する処理ガス量を示す。) で約50%、化学反応塔を経由しないときは30%程度であった。試料ガス流量を増加すると次第にNO除去率は低下し、500ℓ/分 (液ガス比=60ℓ/m³、SV=890/H) では化学反応塔を経由した場合とそうでない場合とでそれぞれ20%弱と10%程度であった。なお、アルカリ洗浄液は水酸化ナトリウムを使用した。洗浄液のpHとNO除去率の関係は図3に示すとおりである。pH8からpH10の範囲ではNO除去率はほぼ一定であったので、pH10に設定して実験を行った。

図4に入口オゾン濃度と試料ガス流量をそれぞれ3.8ppm及び100ℓ/分に固定して、NO濃度を0.3ppmから1.7ppmまで増加したときのNO除去率を示した。NO除去率はNO濃度を増加すると次第に低下した。図5は試料ガス

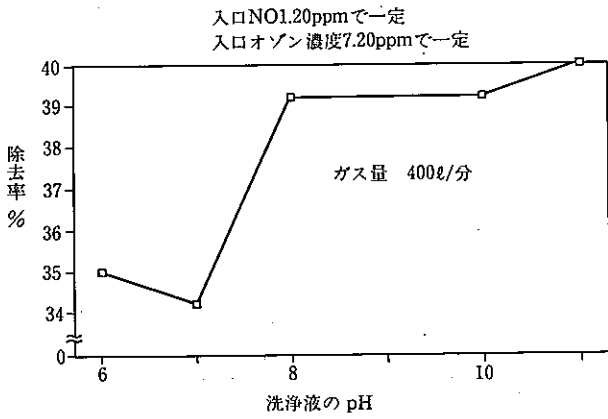


図3 アルカリ洗浄液の pH と NO 除去率

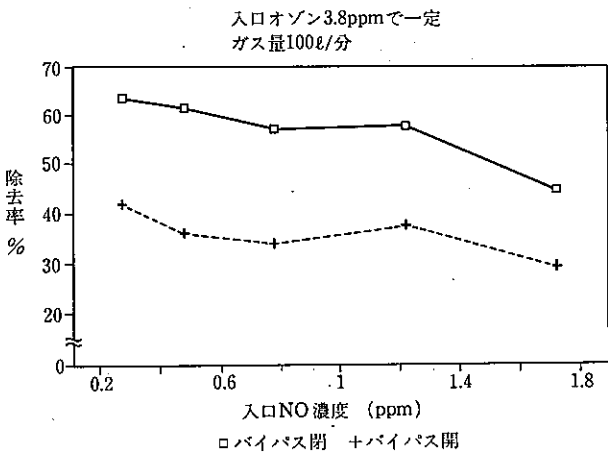


図4 アルカリ充填塔方式

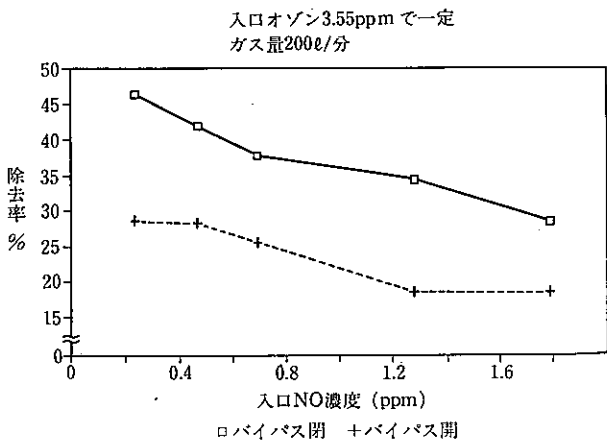


図5 アルカリ充填塔方式

量を200 l/分に増加して同様（入口オゾン濃度は3.55ppmで多少低い。）にNO除去率を求めたものである。図4と比較すると、流量が増加したため全体としてNO除去率は低下している。

図6は入口NO濃度及び試料ガス流量を固定して、入口オゾン濃度を増加したときのNO除去率を示した。こ

れからオゾン濃度が高いほどNO除去率が増加することは明らかである。

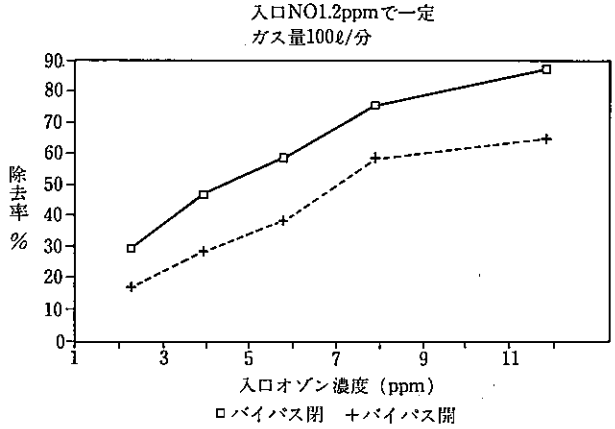


図6 アルカリ充填塔方式

図2から図5までの実験結果は次のように説明される。

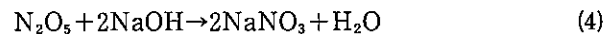
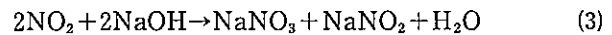
NOとオゾンの反応は次のような反応式で示される。



(1)の反応はO₃/NOが1のとき酸化時間は約0.3秒程度で、定量的に進行する。(2)の反応はO₃/NO₂によって反応時間が異なる。O₃/NO₂=2のときは約数秒必要と考えられている^{1,2)}。

図2及び図3の実験では、O₃/NO₂は2.6以上であるから入口NOはすべてNO₂に酸化していると考えてもよい。また、化学反応塔における試料ガスの滞留時間は500 l/分で18秒、100 l/分で90秒であるから、NO₂の大部分はN₂O₅に酸化しているものと予想される。

洗浄液が水酸化ナトリウムのアルカリ水溶液であるからNO₂及びN₂O₅は次のように反応する。



一般に(3)と(4)の反応を比較すると(4)の方が反応性が高い。

しかしながら、図6に示したようにO₃/NO₂=2以上でも、オゾン濃度が高いほどNO除去率が高いので、理由は不明であるが、(2)の反応が十分に進行していないのではないかと考えられる。

(2) チオ硫酸ソーダ充填塔方式

入口NO濃度及び入口オゾン濃度をいずれも1.22ppmに設定して、試料ガス流量を増加した場合のNO除去率を図7に示した。チオ硫酸ソーダ溶液の濃度は0.5%、

2%、6%の各濃度に設定した。図7から明らかなようにチオ硫酸ソーダ溶液の濃度はNO除去率にはほとんど影響がなかった。

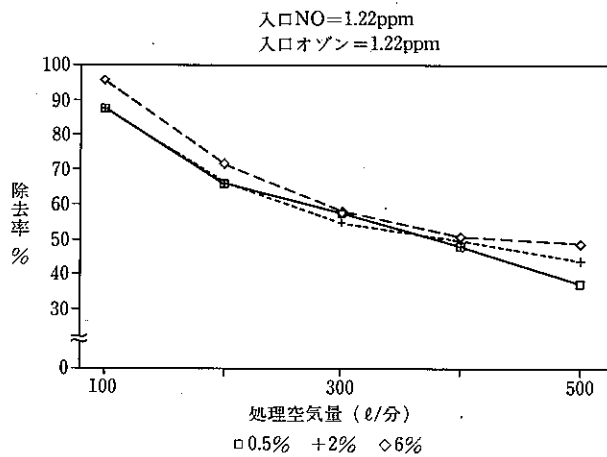


図7 チオ硫酸ソーダ充填塔方式

NO除去率と試料ガス流量の関係では、試料ガス流量が100 l/分 (液ガス比=300 l/m³、SV=180/H) と小さいとき、NO除去率は90% 前後もあるが、流量が増加すると急激にNO除去率が低下し、500 l/分 (液ガス比=60 l/m³、SV=890/H) では40~50% となった。

(3) 活性炭吸着方式

図8に試料ガス流量とNO除去率の関係を示した。こ

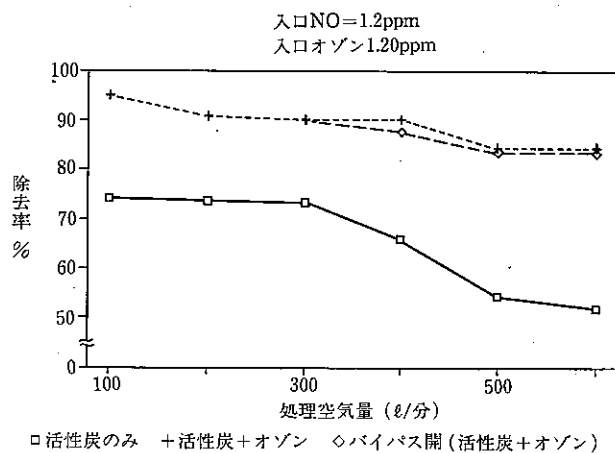


図8 活性炭充填方式 (K社、成形炭)

ここで使用した活性炭はK社製の成形炭である。オゾン酸化を行った場合は、入口NO濃度及び入口オゾン濃度をいずれも1.20ppmに設定した。図8からオゾンガスを使用してNO₂に酸化した方が活性炭による吸着力はあきらかに大きいことが分かる。また、化学反応塔の影響もほとんどなかった。さらに、オゾンガスを使用した場合には、試料ガス流量にあまり影響されず高いNO除去率を

示し、600 l/分においても80% 以上であった。

一方、オゾンガスを使用しない場合は、活性炭によるNO吸着となるが、300 l/分からNO除去率が低下し、600 l/分では50% 程度となった。

図9にはT社製の成形炭を使用して同様な実験を行った結果を示した。オゾンガスを使用した場合のNO除去率は、図8に示したK社製の活性炭と同様なNO除去率である。

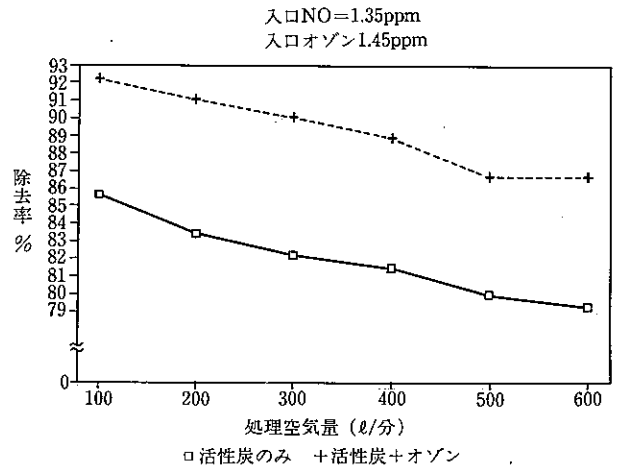


図9 活性炭充填方式 (T社、成形炭)

図10には、T社製の破碎炭を使用した結果を示した。オゾンガス使用の場合、図8及び図9と比較するとNO除去率が全体に低く、特に試料ガス流量600 l/分では約70%であった。

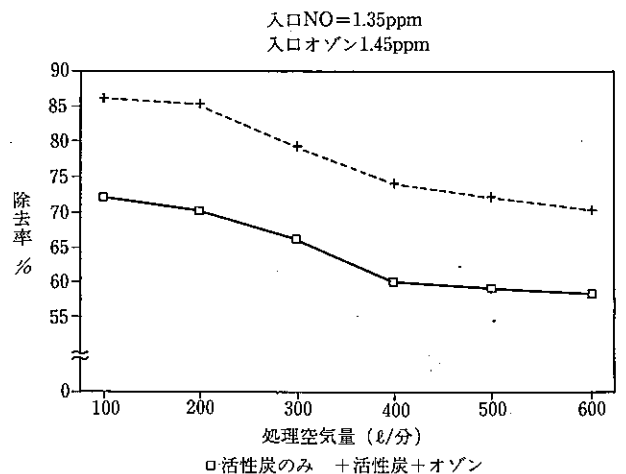


図10 活性炭充填方式 (T社、破碎炭)

活性炭の吸着能力を表す指標SVは、活性炭1m³当たり、1時間に通過する処理ガス量であるから、いま処理ガス量600 l/分、活性炭吸着部の容積を6.8 lとすると、SVは次のように算出される。

$$SV = \frac{0.6\text{m}^3/\text{分} \times 60}{0.0068\text{m}^3} \approx 5200/\text{H}$$

一般にSVが5200/H前後であれば、実用に十分耐え得る吸着能力と考えられている。

4 まとめ

(1) アルカリ充填塔方式

NO除去率が低くて実用化には困難である。

(2) チオ硫酸ソーダ充填塔方式

試料ガス流量の小さい場合は高いNO除去率を示すが、試料ガス流量が大きいと低い除去率となった。したがって、多量のガス量を対象とする道路沿道空気の処理への適用は困難である。しかしながら、小規模の車庫などからの自動車排ガスで処理対象ガス量が少ない場合には実用化の可能性はある。なお、窒素酸化物を吸収しなくなった吸収液を処分するに当たってはチオ硫酸ソーダの廃液は高いCOD値を示すので注意が必要である。

(3) 活性炭充填方式

高いNO除去率を示し、しかもSVが5000/H以上あるので、十分実用化の可能性があると考えられる。ただし、実用化に当たっては、今後の課題として次のことを明らかにする必要がある。

ア 吸着容量の確認

イ 再生方法等の確認

①再生方法（水洗法、アーク法、水蒸気加熱法、その他）

②再生による活性炭の消耗量

③システムの設計及び維持管理費

ウ 活性炭の種類による吸着、再生特性の相違

エ 実際の道路沿道空気を対象とした小規模な実験による実用上の問題点（炭化水素ガスの吸着、粉じん吸着、温度など）の明確化

引用文献

- 1) (財)産業環境管理協会：公害防止の技術と法規（大気編）四訂，p.134(1990)。
- 2) 日本化学会編：窒素酸化物，丸善，p.507(1977)。