

Optimum conditions of low temperature SNCR by hydrogen injection

○正 辻 陽平 (岐阜大)
正 神原 信志 (岐阜大)

学 河岡 瞳子 (岐阜大)
外 増井 芽 (アクトリー)

Yohei TSUJI, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.
Toko Kawaoka, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.
Shinji KAMBARA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.
Megumi MASUI, Actree Co., Ltd., 375 Misumimachi, Hakusan, Ishikawa

Selective non-catalytic reduction of NO_x by activated ammonia injection has been developed to broaden and lower the narrow temperature window for de-NO_x. A temperature window enlargement of 150 °C was achieved at the lower boundary of the window using activated ammonia injection. Hydrogen is activated ammonia species play an important role in the expansion of the reaction temperature range. The purpose of this research is to find the optimum conditions of the H₂ / NH₃ molar ratio for the development of low temperature SNCR method. The experiment was performed using a mixed gas of NH₃ / H₂ at a temperature range of 650-750 °C. Optimum H₂ / NO molar ratio was decreased with increasing reaction temperature. Optimum H₂ / NH₃ molar ratio was 0.3 in NH₃ / NO = 1.0, reaction temperature 750 °C. Maximum NO_x removal was about 80% in optimal conditions, NH₃ / NO = 1.0.

Key Words: -*/DeNO_x, SNCR, Hydrogen

1. 緒言

最近、廃棄物焼却炉などの中小規模の燃焼設備でも厳しい NO_x 濃度規制が地域協定等で実施されるようになり、脱硝設備の設置が必要となってきた。中小規模の燃焼炉では設置面積や設備コストの面で、無触媒脱硝法 (SNCR) が望まれている。しかし、SNCR における反応温度範囲は 850-1175 °C (Temperature window という) の高温域にあり⁽¹⁾、中小規模の燃焼炉や焼却炉では高温域での反応時間を十分確保できず脱硝率が低下するという問題がある。また、焼却炉では炉出口に SNCR 装置を設置するのが望ましいが、炉出口温度は 750 °C 程度であり、SNCR を適用することができない。これらの課題の解決には、Temperature window を低温側に拡大する方策が必要である。

著者らは、NH₃ を大気圧プラズマ (誘電体バリア放電: DBD) で励起し、それを排ガスに吹き込むと、Temperature window が低温側に 150 °C 拡大することを見いだした⁽²⁾⁽³⁾。すなわち、DBD で改質したアンモニアを用いれば (改質アンモニア脱硝法という)、中小規模の燃焼炉や焼却炉用の SNCR を確立できる可能性がある。

これまでの研究より、DBD で改質したアンモニア化学種は主に H₂ であることがわかった⁽⁴⁾。そこで本研究では H₂ を用

いて低温無触媒脱硝反応の確認を行うとともに、水素添加率について最適条件を探索した。また、初期 NO 濃度による脱硝特性、温度変化による最適水素添加量の変化についても調査した。

2. 実験装置および実験方法

装置は、モデルガス供給系、水素ガス供給系、予熱部、ガス混合室、反応部、ゴールドファーネス、NO_x、N₂O ガス分析装置より構成されている (Fig.1)。ゴールドファーネスは、予熱部と反応部をそれぞれ独立に温度制御できる。

ガスブレンダー付きマスフローコントローラーで酸素濃度 (8.2% 一定) と NO 濃度 (200, 500 ppm), NH₃ 濃度 (160-500 ppm), 総流量 (3.0 L/min 一定) を調整したガスを予熱部側から供給した。次に水素ガスをガス混合部に供給し、モデルガスと混合することで反応部における脱硝率を調べた。反応部温度は 600-750 °C に変化させた。系内の圧力は調圧バルブで大気圧付近 (103.1 ± 0.1 kPa) に制御した。

脱硝率は、反応部温度 500 °C における NO の濃度 ([NO]_{in}) と各実験条件における出口ガス中の NO の濃度 ([NO]_{out}) を NO_x 計で測定することによって求めた (Eq. 1)。

$$\text{NO removal} = ([\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}) / [\text{NO}]_{\text{in}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

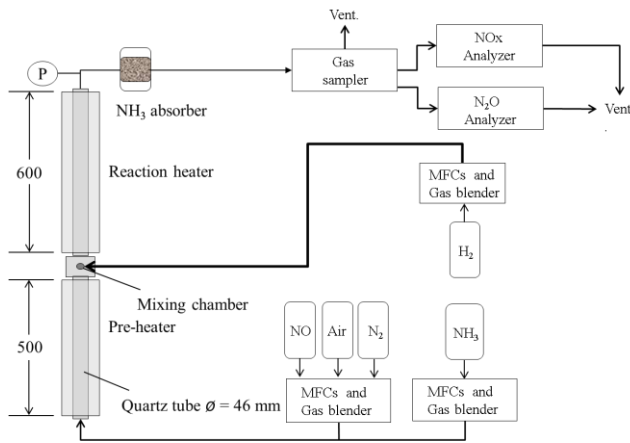


Fig. 1 A schematic diagram of experimental apparatus.

3. 実験結果および考察

3.1 水素添加による無触媒脱硝とその影響因子

Fig. 2 に $F_0 = 3.0 \text{ L/min}$, $\text{NO} = 500 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 = 8.2 \%$, $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 1.0$ (M_{R1} とする) の時の $[\text{H}_2]/[\text{NO}]_0$ (M_{R2} とする) に対する脱硝率の変化を反応部温度をパラメータとして示す. $M_{R2} = 0$ は水素を加えていない条件, すなわち Thermal 脱硝法での脱硝率を示しており, 温度 $650\text{--}720 \text{ }^\circ\text{C}$ の間では $48\text{--}54\%$ であった.

M_{R2} を増加させるにつれて脱硝率は増加し, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ では $M_{R2} = 0.49$ 付近, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ では $M_{R2} = 0.25$ 付近, $720 \text{ }^\circ\text{C}$ では $M_{R2} = 0.22$ 付近で脱硝率 80% で一定となった. これより, H_2 は Thermal 脱硝反応を促進し, Temperature Window を低温側に拡大する役割を果たすことが明確となった. また, 反応温度が低いほど 80% の脱硝率を得るには M_{R2} の値は大きくなることがわかった.

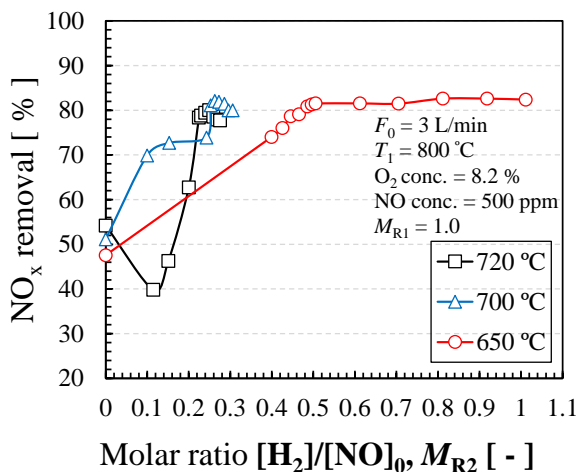


Fig.2 Characteristics of NO_x removal by H_2 addition.

Fig. 3 は $F_0 = 3.0 \text{ L/min}$, $\text{O}_2 \text{ conc.} = 8.2 \%$, $M_{R1} = 1.0$ における脱硝率の変化を反応温度および初期 NO 濃度 $[\text{NO}]_0$ ($200, 500 \text{ ppm}$) をパラメータとして比較したものである. 初期 NO 濃度が低いと, 最大脱硝率を得るための M_{R2} は高くなることがわかった. 例えば $650 \text{ }^\circ\text{C}$ では, $[\text{NO}]_0 = 200 \text{ ppm}$ で $M_{R2} = 0.70$, $[\text{NO}]_0 = 500 \text{ ppm}$ で $M_{R2} = 0.50$ であった. しかし反応温度が $700 \text{ }^\circ\text{C}$ になるとその差は減少し, $[\text{NO}]_0 = 200 \text{ ppm}$ で $M_{R2} = 0.20$, $[\text{NO}]_0 = 500 \text{ ppm}$ で $M_{R2} = 0.16$ であった.

また, $[\text{NO}]_0$ が低い場合 (200 ppm) の脱硝挙動の特徴として, ある M_{R2} で急激に脱硝率が上昇する現象が見られた.

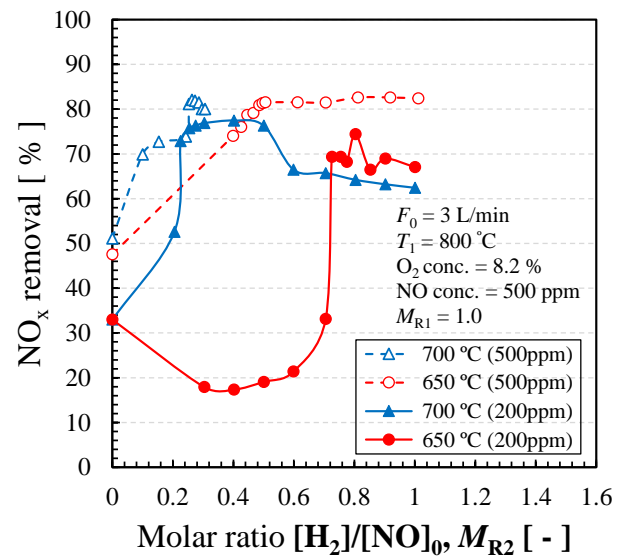


Fig.3 Comparison of NO_x removal characteristics by hydrogen addition for $[\text{NO}]_0 = 200 \text{ ppm}$ and 500 ppm .

3.2 最適 M_{R2} に影響を及ぼす因子

Fig. 3 で, 各反応温度において最大脱硝率を示す最小の $[\text{H}_2]/[\text{NO}]$ 比 (M_{R2}) を最適値と定義する.

Fig. 4 は $F_0 = 3.0 \text{ L/min}$, $[\text{NO}]_0 = 500 \text{ ppm}$, $[\text{O}_2] = 8.2 \%$ で $M_{R1} = 0.8\text{--}1.0$ に変化させた時の最適な M_{R2} 値を反応温度に対して示したものである. どの M_{R1} においても, 反応温度の上昇によって最適 M_{R2} 値は減少し, 特に $650\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ の間で急激な減少を示すことがわかった. 反応温度 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ において $M_{R1} = 1.0$ の時, 最適 M_{R2} 値 $= 0.25$ であったが, $M_{R1} = 0.8$ の時は 1.2 であり, 最適 M_{R2} 値は M_{R1} によっても大きく影響を受けることがわかった.

Fig. 5 は最適 M_{R2} 値に及ぼす初期 NO 濃度の影響を M_{R1} をパラメータとして示した図である. M_{R1} が一定の時, $[\text{NO}]_0$ が異なっても概ね最適 M_{R2} 値は大きく変化しない傾向であることがわかるが, $M_{R1} = 1.0$, 反応温度 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ の場合のみ $[\text{NO}]_0$ が低い方が最適 M_{R2} 値は大きくなった (Fig. 3 も参照のこと).

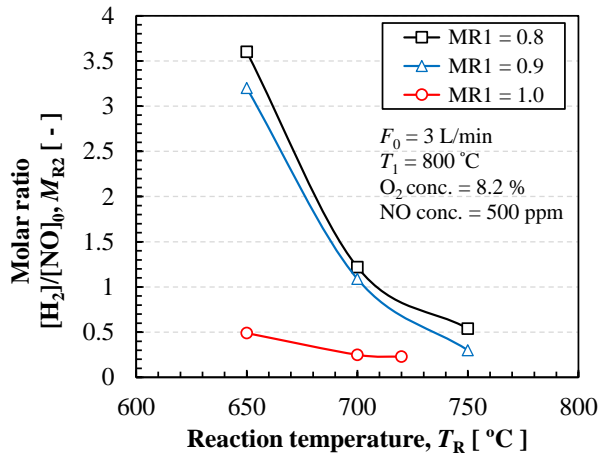


Fig.4 Optimum M_{R2} in various reaction temperatures and M_{R1} .

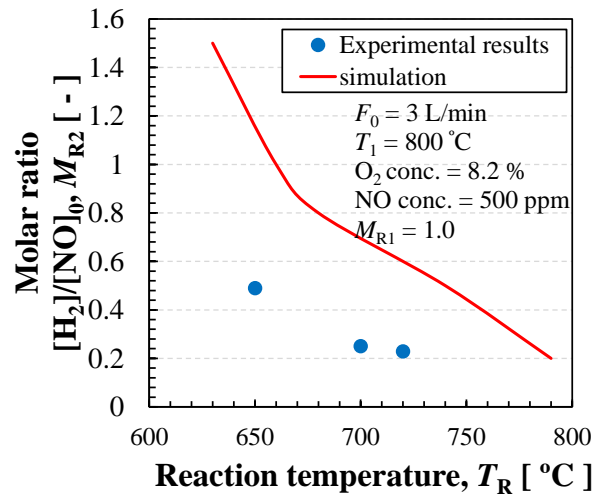


Fig.6 Comparison of optimum condition between experimental result and simulation.

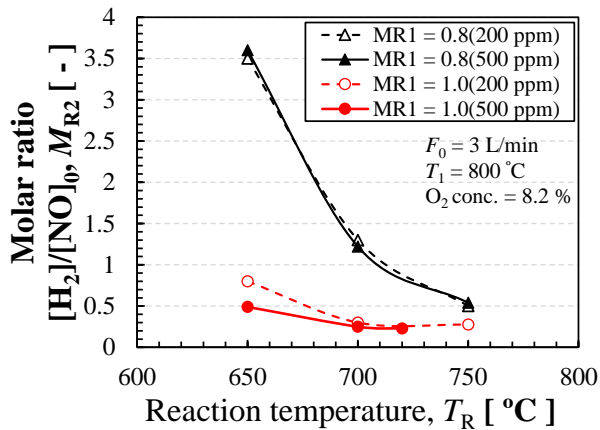


Fig.5 Effect of temperature and M_{R1} on optimum M_{R2} .

3.3 最適条件のシミュレーション結果

Fig. 6 は $F_0 = 3.0 \text{ L/min}$, $T_1 = 800^\circ\text{C}$, $\text{NO conc.} = 500 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 \text{ conc.} = 8.2 \%$, $M_R = 1.0$ の時の反応温度に対する脱硝率の変化を今回の水素添加脱硝実験結果とシミュレーション結果について比較したものである。実験結果と CHEMKIN-PRO を用いて行ったシミュレーションの結果は共に温度の上昇により最適水素量が少なくなった。しかし、この時、実験結果の最適 $[\text{H}_2]/[\text{NO}]$ モル比はシミュレーション結果よりも 0.2 — 0.5 低くなる結果となった。この差は反応温度が高くなるにつれ小さくなった。

4 結言

水素を用いた低温無触媒脱硝の最適条件を求める実験を行い $M_{R1} = 0.8 - 1.0$, $T_R = 650 - 750^\circ\text{C}$, $\text{NO} = 200 \text{ ppm}$, 500 ppm の時の最適水素添加量を求めた。 M_{R1} の値が一定の時温度の上昇につれ最適水素添加量は減少し、同じ温度域においては、最適水素添加量は M_{R1} の値が高くなると減少することが明らかになった。

同じ温度域においては脱硝特性の傾きは初期 NO 濃度が低いと大きくなることが確認できた。この時、初期 NO 濃度が変化しても最大脱硝率は変わらず一定であった。

最適水素条件の傾向を調べることにより、初期 NO 濃度が異なっても M_{R1} が同じであれば、最適水素量は変わらないということが分かった。

文 献

- (1) Lyon R.K., US. Patent 3900554, 1975.
- (2) Kambara, S., Kumano, Y., Moritomi, H., Nagao, I., Yamamoto, K., Yukimura, K., Maruyama, T., *Japan Journal Applied Physics*, 44, (2005) 1427.
- (3) Kambara, S., Kumano, Y., Yukimura, K., *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, 16, (2009) 778.
- (4) 神原信志, 早川幸男, 増井 芽, 三浦友規, 隈部和弘, 守富 寛, 日本機械学会論文集 B 編, 78(789), (2012), 1042.