

305 アンモニアラジカルインジェクションによる同時脱硫脱硝

Simultaneous NO_x/SO₂ removal by ammonia radical injection system

正 神原 信志 (岐阜大) ○学 早川 幸男 (岐阜大)

正 増井 芽 (アクトリー)

Shinji KAMBARA, Gifu University, Graduate School, 1-1 Yanagido, Gifu, Japan

Yukio HAYAKAWA, Gifu University

Megumi MASUI, Actree Co., Ltd.

A unique De-NO_x system by ammonia radical injection using an intermittent dielectric barrier discharge (DBD) have been developed for an incinerator. In this paper, characteristics of simultaneous NO_x/SO₂ removal was investigated. SO₂ removal was decreased with increasing applied voltage under NO/SO₂/O₂ system. However, NO_x removal was strongly increased in the presence of SO₂. NH_i radicals generated by the DBD may have selective reaction with NO. Simultaneous NO_x/SO₂ removal by ammonia radical injection is available at a reaction temperature of 700°C and an applied voltage of 3 kV.

Key Words : DBD, NO_x, SO₂, Radical, Simultaneous removal

1. 緒言

環境問題に対する意識の高まりから、これまで窒素酸化物 (NO_x) の排出濃度規制のなかった中小規模の燃焼設備でも地域協定等で濃度規制がなされるようになってきた。事業用・産業用燃焼設備では、燃焼制御や排煙脱硝装置 (SCR) により NO_x を除去する方法が一般に採用されているが、中小規模の焼却炉では、設置面積や設備コストの面から小型で安価な脱硝装置の実用化が望まれている。

我々はこれまでラジカル連鎖反応を利用したラジカルインジェクション脱硝装置の開発を行ってきた¹⁻⁴⁾。アンモニアラジカルインジェクション法とは、NH₃を大気圧アルゴンプラズマで分解し、NOの除去に有効なアンモニアラジカル (NH_i)を生成させ、それを燃焼プロセスに吹き込むことにより高効率脱硝を行うものである。このラジカルインジェクション法は、従来のプラズマ利用脱硝装置のように排ガス全体を励起するのではなく、脱硝剤のみを励起するため、電力消費量が極めて少なくなることに加え、装置が小型で単純なことから、冷却水を必要としないことなどの利点を有する。

燃焼排ガスには、通常、NO_xのほか硫黄酸化物 (SO_x: 主に SO₂) が含まれる。温度域により、SO₂は NH₃と反応するため、SO₂の存在はラジカルインジェクションによる脱硝特性に影響を及ぼすものと考えられる。本研究は、ラジカルインジェクションによる同時脱硫脱硝における反応メカニ

ズムを解明する第一段階として、脱硝性能に及ぼす SO₂の影響を調べた。

2. 実験装置および実験方法

Fig.1 に実験装置の概略図を示す。装置は、モデルガス (NO/SO₂/N₂/O₂) 供給系、脱硫脱硝ガス (NH₃/Ar) 供給系、ガス予熱部、インジェクター部、ガス混合室、反応部、高電圧パルス電源、NO_x/O₂、SO₂、N₂O 分析装置よりなっている。モデルガス中 NO 濃度は 500 ppm、SO₂濃度は 250 ppm とした。O₂濃度は、2.1%または 8.3%とした。NH₃/(NO+SO₂)モル比は、1.0または 1.5 とした。モデルガスと脱硫脱硝ガスの合計流量は、3.0 SLM 一定である。モデルガス予熱部の温度は 500°C一定とし、反応部温度を 500°C～850°Cに変化させた。

インジェクター部では、澤藤電機製パルス電源を用いて、誘電体バリア放電 (DBD)により大気圧プラズマを発生させた。ラジカルインジェクターは石英製円筒二重管構造であり、外筒外径 45 mm (厚さ t = 2 mm)、内筒外径 38 mm (t = 2)、長さ 490 mm の石英管であり、ギャップ長 1.5 mm である。高電圧電極 (SUS316) は内筒石英管に挿入し、接地電極 (SUS316 パンチングメタル) は外筒周囲に巻き付けた。接地電極の長さは 360 mm であり、プラズマはこの間で発生する。

NH₃/Ar プラズマ内では、アンモニアラジカル (NH_i)が生成

し、これをモデルガスに吹き込むことにより、同時脱硫脱硝反応がおこる。印加電圧は3-15 kVに変化させた。周波数は10 kHzで一定である。

ここでは、SO₂の有無が脱硝率に及ぼす影響について報告する。

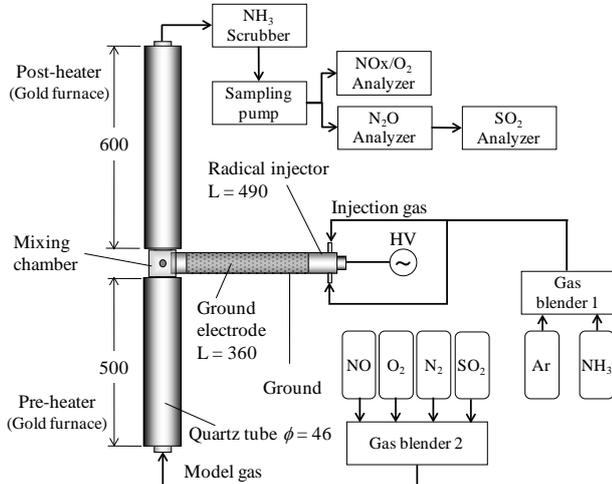


Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

3. 実験結果および考察

3.1 SO₂なしでの脱硝特性

Fig.2に、ラジカルインジェクション脱硝法での脱硝特性を反応管設定温度(500-750°C)をパラメータとして示す。ここでは、NH₃/NOモル比1.5、酸素濃度8.3%であり、SO₂を含んでいない。温度500°Cでは脱硝は起こっていないが、600°C以上になると脱硝率の変化がみられる。脱硝率は、ある印加電圧で最大値をとった。例えば、温度650°Cでは印加電圧8.0 kVで、最大脱硝率39.5%であった。温度が高くなるほど、最大脱硝率は高くなり、その時の印加電圧は低くなった。焼却炉出口の排ガス温度は、一般に750°C程度であるが、この温度領域では、極めて低電圧で80%以上の脱硝率を得ることができる。

Fig.3では、反応管設定温度に対する脱硝率の変化をラジカルインジェクション法とサーマル脱硝法について比較した。ラジカルインジェクション法は、サーマル脱硝に比較して低温域で脱硝反応が起こることがわかる。

ラジカルインジェクション脱硝法における反応メカニズムは未だ明らかではないが、印加電圧によって生成するラジカル種に影響されるものと考えている⁴⁾。すなわち、3 kV程度の低電圧ではNH₂ラジカルが多く生成し、高電圧になるにしたがってNH₂ラジカルは減少し、変わってNHラジカル、Nラジカルが増加するものと考えている。NO_x生成・消滅に関する素反応解析によると、NH₂ラジカルは高温ほど脱硝反

応が進行し、NHラジカルは低温域で脱硝反応が進行する。これより、600°Cでは高電圧で生成するNHラジカルが主に脱硝反応を進める役割を果たし、750°Cでは低電圧で生成するNH₂ラジカルが脱硝に有効になるものと推定される。

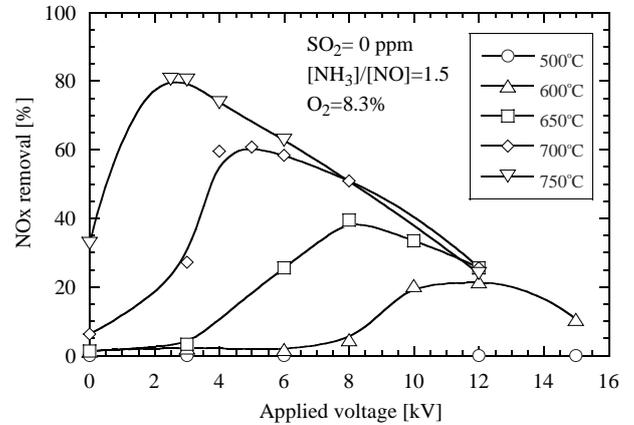


Fig.2 Characteristics of NO removal by radical injection.

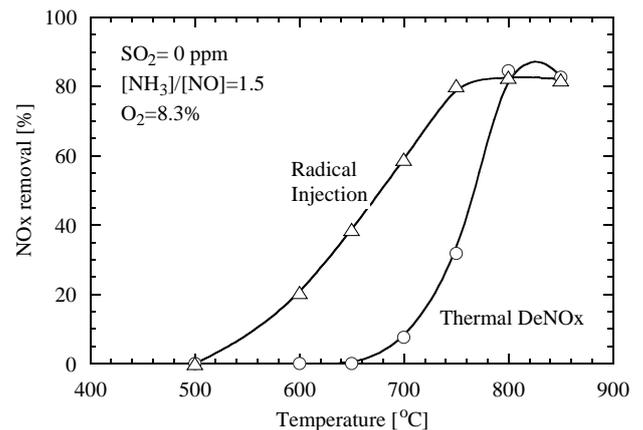


Fig.3 Effect of temperature on NO_x removal in radical injection and thermal de-NO_x.

3.2 SO₂共存での脱硝特性

Fig.4に、SO₂=250ppmを加えた時の印加電圧に対する脱硝率の変化を示す。印加電圧=0 kV、すなわちNH₃による脱硝率は、500-700°Cで90%前後であり、この温度領域では熱反応で高い脱硝率が得られる。

ラジカルインジェクションでは、500-700°Cの時、3 kVを越えると脱硝率は減少し、特に700°Cでは3 kV-6 kVの間で急激に減少した。SO₂とNH₂ラジカルの反応については、反応速度データが不足しているため、速度論的な考察は現在のところできないが、少なくとも3 kVを越えるところで生成するNH₂ラジカルは、脱硫反応に有効でないことがわかる。したがって、ラジカルインジェクション法で同時脱硫脱硝を効

率良く行うには、700°C程度の温度領域で低電圧で行う必要がある。

Fig.5 は、NO と SO₂ が共存する場合と SO₂ が無い場合の脱硝特性を温度に対してプロットした図である。SO₂ が共存する場合、600～800°Cの領域で脱硝率が大幅に増加しているが、これはNH_i ラジカルがNO と選択的に反応している結果と考えられる。例えば、600°C、12 kV の時、脱硝率は21.5%から56.7%に大幅に増加している一方で、脱硫率は89.2%から59.0%に減少している (Fig.4)。これは、NH_i ラジカルが脱硝反応にある程度選択的に消費されたことで、脱硫率が低下したと考えられる。

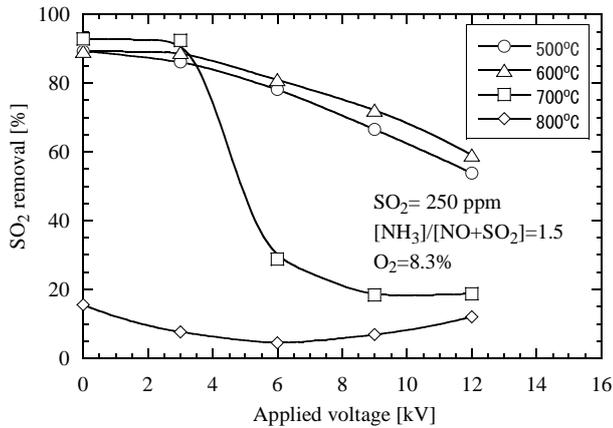


Fig.4 Characteristics of SO₂ removal by radical injection.

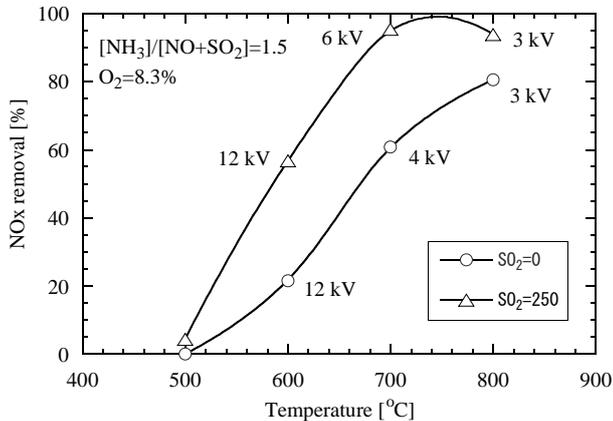


Fig.5 Effect of temperature on NO_x removal in radical injection and thermal de-NO_x..

4. 結論

ラジカルインジェクション法による同時脱硫脱硝実験を行い、SO₂ が共存する場合の脱硫率および脱硝率の変化を調べた。SO₂ と NH₃ の熱的反応は、500～700°Cの範囲で容易に起こり、脱硫率は90%前後であった。ラジカルインジェクションでは、印加電圧3 kV を越えると脱硫率は低下したが、変

わって脱硝率が大幅に増加した。これは、NH_i ラジカルがNO とある程度選択的に反応した結果であると考察した。

今後、SO₂ 雰囲気でのラジカルインジェクション脱硫実験を行い、SO₂ の影響を明らかにする予定である。

参考文献

- 1) K. Yukimura, K. Kawamura, T. Hiramatsu, H. Murakami, S. Kambara, H. Moritomi and T. Yamashita: *Thin Solid Film*, 515 (2007) 4278..
- 2) K. Yukimura, T. Hiramatsu, H. Murakami, S. Kambara, H. Moritomi, T. Yamashita, *IEEE Trans. of Plasma Sci.*, **34** (2006) 235.
- 3) K. Yukimura, K. Kawamura, S. Kambara, H. Moritomi, T. Yamashita: *IEEE Trans. of Plasma Sci.*, **33** (2006) 763.
- 4) S. Kambara, Y. Kumano, H. Moritomi, I. Nagao, K. Yamamoto, K. Yukimura, T. Maruyama; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, Part I (2005) 1427.