

DBD アンモニアラジカルインジェクションによる 同時脱硫脱硝反応特性

早川 幸男* 神原 信志 (岐阜大学)

増井 芽 (アクトリー)

Simultaneous NO_x/SO₂ removal by ammonia radical injection generated by DBD

Yukio HAYAKAWA*, Shinji KAMBARA, (Gifu University)

Megumi MASUI (ACTREE Corporation)

A unique De-NO_x system by ammonia radical injection using an intermittent dielectric barrier discharge (DBD) have been developed for flue gas clean-up from an incinerator. In this paper, characteristics of simultaneous NO_x/SO₂ removal was investigated. SO₂ removal was decreased with increasing applied voltage under SO₂/O₂/N₂ system. However, both NO and SO₂ removal were strongly increased in the presence of NO/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.

キーワード：誘電体バリア放電, NO_x, SO₂, ラジカル, 同時除去

(Keywords: 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法を用いた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(NHi)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で、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。温度域によるが、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、SO₂

共存時のラジカルインジェクション脱硝特性を明らかにすることを目的とする。

2. 実験装置および実験方法

(2.1) 実験装置及び方法

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、モデルガス予熱部、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 濃度と SO₂ 濃度は、それぞれ 500 ppm, 250 ppm 一定とし、O₂ 濃度は 2.1% または 8.3% とした。インジェクター部には脱硫脱硝剤として NH₃/Ar が供給される。NH₃/(NO+SO₂)モル比は 1.0 または 1.5 とした。この時、インジェクター内の NH₃ 濃度はそれぞれ 2460 ppm, 3936 ppm であり、流量は 0.31 SLM, 0.46 SLM である。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~800°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。

NH_3/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 で一定とした。

ラジカルインジェクションで処理したガスは、分析計に悪影響を及ぼさないようにガス中未反応アンモニアを吸着剤で除去した後、ポンプ付ガスサンプラーで NO_x/O_2 計、 SO_2 計、 N_2O 計に導入し、連続分析した。

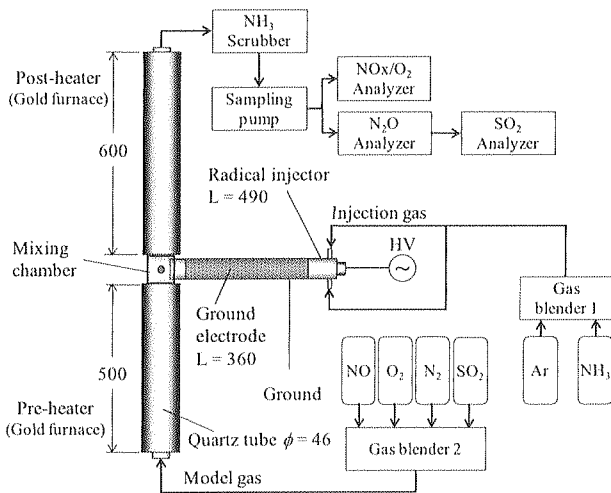


図1 ラジカルインジェクション同時脱硫脱硝装置の概要
Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

(2.2) 高周波電源

Fig.2 に実験に用いた高周波パルス電源 (澤藤電機製) の 2 周期の波形を示す。波形の測定には、高電圧プローブ (Tektronix, P6015A) とオシロスコープ (Tektronix, TDS3034B) を用いた。印加電圧 V_{pp} は、ピークピーク電圧で定義した。実験では V_{pp} = 0–15 kV に変化させた。 T_0 は波形保持時間で 10 μs 、 T_1 をパルス間隔とすると、周波数 R_R は T_1 の逆数で、本実験では 10 kHz である。

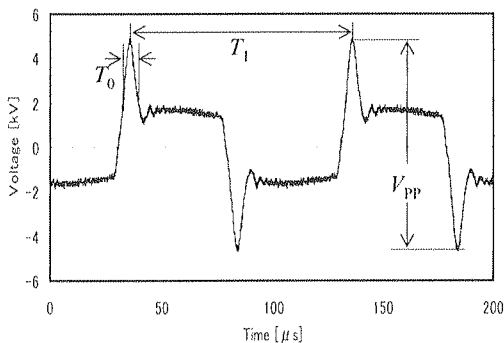


図2 高周波パルス電源の電圧波形

Fig. 2 Waveform of the applied voltage.

($F_0 = 3 \text{ L/min}$, $V_{pp} = 10 \text{ kV}$, $R_R = 10 \text{ kHz}$, $T_0 = 10 \mu\text{s}$)

3. 実験結果

(3.1) ラジカルインジェクション脱硝特性

Fig.3 に、ラジカルインジェクション法 (RI 法) による脱硝特性を反応管設定温度 (500–750 $^{\circ}\text{C}$) をパラメータとして示す。ここでは SO_2 を含んでいない系であり、 NH_3/NO モル比 1.5、酸素濃度 8.3% である。温度 500 $^{\circ}\text{C}$ では脱硝は起こらず、600 $^{\circ}\text{C}$ 以上になると脱硝率に変化がみられる。脱硝率は、これまで報告してきたとおり¹⁴⁾、ある印加電圧で最大値をとった。例えば、温度 650 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 程度であるが、この温度領域では、3 kV 程度の低電圧で 80% 程度の脱硝率を得ることができる。

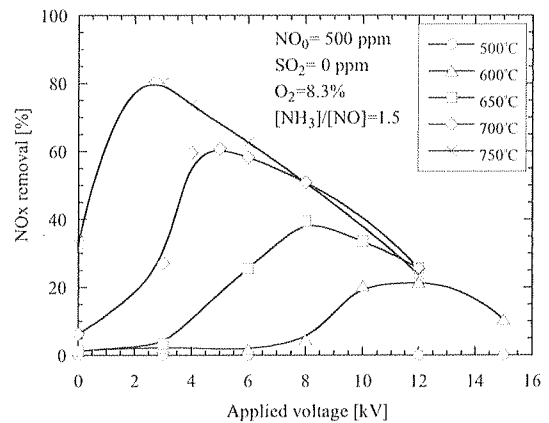


図3 ラジカルインジェクション法による脱硝特性
Fig.3 Characteristics of NO removal by radical injection.

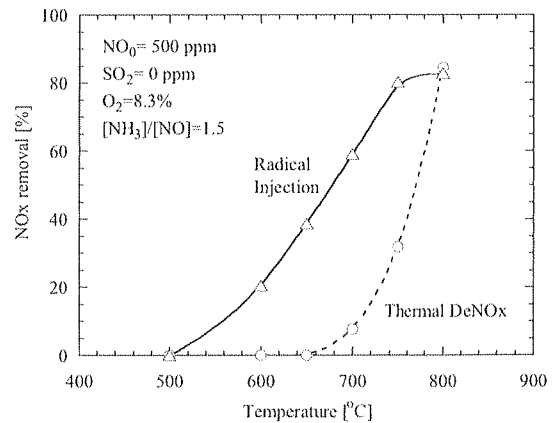


図4 RI 法とアンモニアガス吹込みでの脱硝特性の比較
Fig.4 Comparison of NOx removal characteristics between radical injection and thermal de-NOx.

Fig.4 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 NH_2 ラジカルが多く生成し、高電圧になるにしたがって NH_2 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、 NH_2 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 NH_2 ラジカルが脱硝に有効になるものと推定される。

(3.2) ラジカルインジェクション脱硫特性

Fig.5 に、ラジカルインジェクション法による脱硫特性を反応管設定温度をパラメータとして示す。 $V_{pp} = 0$ kV, すなわち NH_3 を吹き込んだだけの時の脱硫率は $600\sim 800^\circ\text{C}$ で 65%前後であり、この温度領域では熱反応のみによって脱硫反応が進行する。

一方、ラジカルインジェクション法を用いると脱硫率は減少し、その傾向は温度が高くなるにつれて顕著になる。 SO_2 と NH_i ラジカルとの反応については、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、生成する NH_i ラジカルは、脱硫反応に有効でないことが推定される。

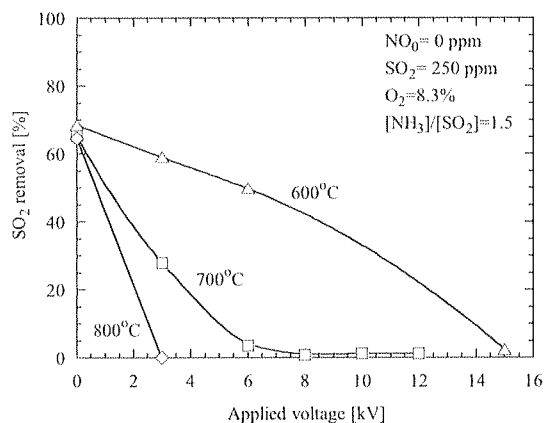


図5 RI法の脱硫特性

Fig.5 SO_2 removal by radical injection techniques

(3.3) ラジカルインジェクション同時脱硫脱硝特性

Fig.6 は、 $\text{NO} = 500$ ppm と $\text{SO}_2 = 250$ ppm が共存するモデルガスを熱反応処理 ($V_{pp} = 0$ kV) およびラジカルインジェクション法 ($V_{pp} = 3\sim 12$ kV) で処理した時の脱硫率の変化である。Fig.5 で示した脱硫特性と同様、 $V_{pp} = 0$ kV の時、熱反応のみで脱硫率が最も高くなり、ラジカルインジェクション法では印加電圧が増加するほど脱硫率は低下した。しかしながら、Fig.5 の条件 (NO 共存無し) の時と比べて、 $V_{pp} = 0$ kV で脱硫率は 90%前後と高い値を示すこと、 800°C では脱硫率が非常に低くなること、 $V_{pp} > 0$ kV におけるラジカルインジェクションでは、

印加電圧に対する脱硫率の減少挙動が Fig.5 と大きく異なることから、同時脱硫脱硝の場合、それぞれ単独の脱硫あるいは脱硝時の特性とは異なることがわかった。特に、ラジカルインジェクションでは $500\sim 700^\circ\text{C}$ の時、3 kV では高い脱硫率を示していること、 700°C の時、3 kV 以上で急激に脱硫率が低下する様子が特徴的である。

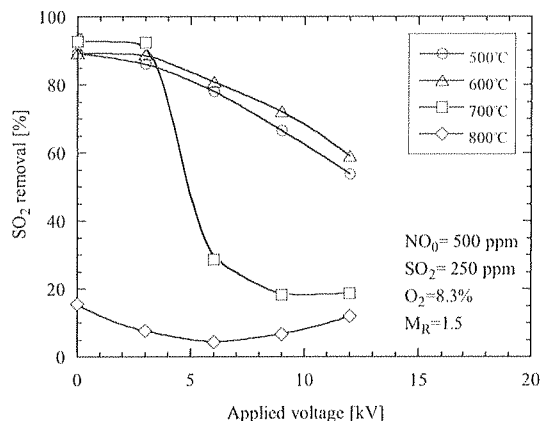


図6 RI法同時脱硫脱硝における脱硫特性

Fig.6 Characteristics of SO_2 removal by simultaneous NO_x/SO_2 removal by ammonia radical injection

SO_2/NO が共存する場合の脱硫率の促進効果を確認するために、Fig.7 に $V_{pp} = 6$ kV の時を例として、脱硫率の変化を温度に対してプロットした。 NO/SO_2 共存の場合、 $500^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ の領域で全体的に脱硫率がおよそ 40%増加していることがわかった。

同様に、Fig.8 では脱硝率を比較した。 SO_2/NO 共存雰囲気では、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ の領域で脱硝率が大幅に増加することがわかった。

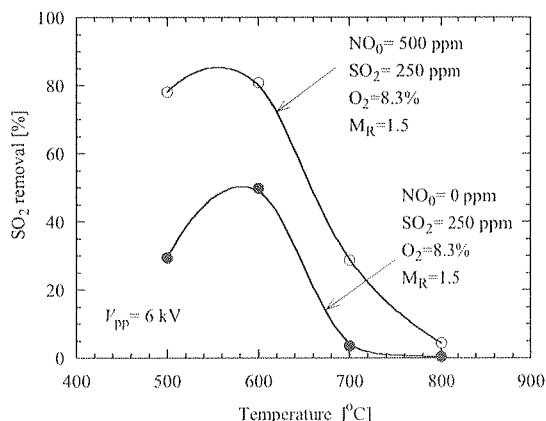


図7 同時脱硫脱硝時の脱硫率の促進効果

Fig.7 Promoting effects of SO_2 removal by simultaneous NO_x/SO_2 removal by ammonia radical injection

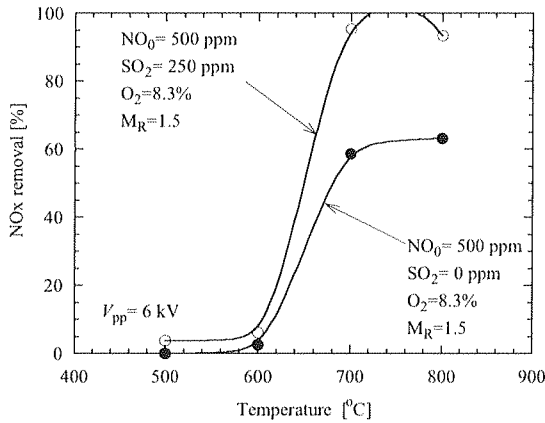


図8 同時脱硫脱硝時の脱硝率の促進効果

Fig.8 Promoting effects of NOx removal by simultaneous NOx/SO2 removal by ammonia radical injection

〈3.4〉 同時脱硫脱硝における反応促進効果の考察

アンモニアラジカルインジェクション法では、DBDでNH₃からNHやNH₂ラジカルを生成させ⁽⁵⁾、それを排ガスに吹き込むことによってFig.9に示すような反応経路で脱硝が起こるものと考えている⁽⁶⁾。DBDで生成されるNH_iラジカルは、Fig.5で示したように、脱硫反応には効果がない。すなわち、SO₂/NO共存雰囲気中でNH_iラジカルはNOと選択的に反応するものと考えられる。そして、DBDでNH_iラジカルを生成せずに存在するNH₃分子が熱化学反応による脱硫反応に貢献すると考えられる。

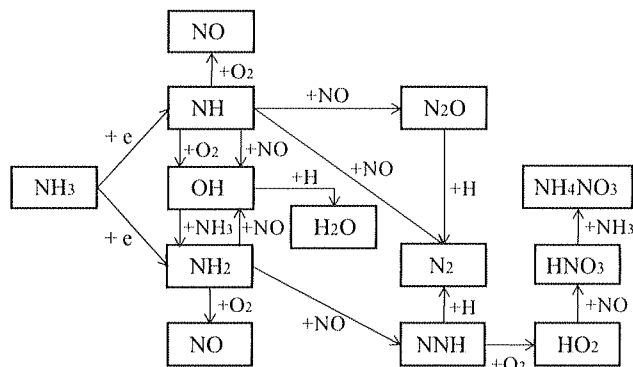


図9 ラジカルインジェクション法による脱硝反応経路
Fig.9 Reaction paths of de-NOx by radical injection.

同時脱硫脱硝系では、モル比 $M_R = [\text{NH}_3] / [\text{NO} + \text{SO}_2] = 1.5$ の時、[NO]からみたモル比 $M_R = [\text{NH}_3] / [\text{NO}] = 3.0$ となる。もしNH_iラジカルが選択的にNOと反応するのであれば、 $M_R = 1.5$ の同時脱硫脱硝系(SO₂/NO共存)の脱硝率と $M_R = 3.0$ の脱硝系(SO₂共存なし)の脱硝率が同じになるはずである。

Fig.10は、SO₂/NO共存雰囲気およびNO雰囲気中でモル比を変化させた場合の脱硝挙動を比較した図である。SO₂/NO共存雰囲気 $M_R = 1.5$ の脱硝挙動とNO雰囲気 $M_R = 1.5$ の脱硝挙動はほぼ同じ特性を示し、NH_iラジカルは

脱硝反応に選択的に貢献することが明らかとなった。

一方、同時脱硫脱硝系における脱硫率の促進効果もまた、[SO₂]からみたモル比によって説明することができる。モデルガス中NO=500 ppmがNH_iラジカルによって100%除去されたと仮定すると、DBDでは500 ppmのNH₃がNH_iラジカルに変換されたと考えられる。この時、ラジカルを生成せずに存在するNH₃分子の濃度は1000 ppmである。したがって、モル比 $M_R = [\text{NH}_3] / [\text{NO} + \text{SO}_2] = 1.5$ の時、[SO₂]からみたモル比は、 $M_R = [\text{NH}_3] / [\text{SO}_2] = 1000 / (250 \times 2) = 2.0$ となる。すなわち、 $M_R = [\text{NH}_3] / [\text{NO} + \text{SO}_2] = 1.5$ の時、 $M_R = 2.0$ の単独脱硫に相当することになり、Fig.7の脱硫率促進効果は、モル比の増加による促進効果であると説明できる。

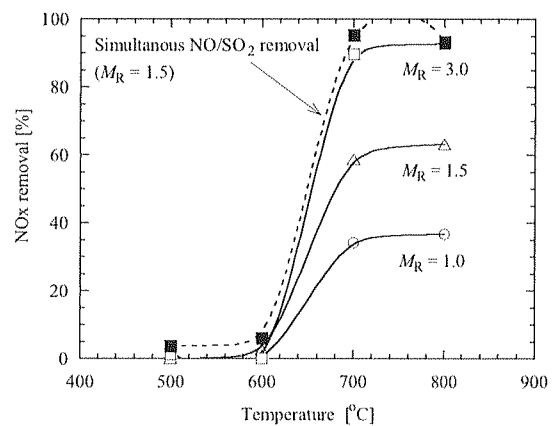


図10 同時脱硫脱硝と単独脱硝でのモル比の影響
Fig.10 Effect of molar ratio on NOx removal.

4. 結言

ラジカルインジェクション法による脱硝実験、脱硫実験、および同時脱硫脱硝実験を行い、脱硫率と脱硝率の変化を調べた。NO/SO₂が共存する同時脱硫脱硝系の場合、単独の脱硫系または脱硝系に比較して、脱硫率、脱硝率ともに大幅に増加した。これは、DBDで生成したNH_iラジカルがNOと選択的に反応した結果であることを明らかにした。また、NH₃分子はSO₂と主に反応することがわかった。

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
- (5) 阿部, 渡辺, 神原, 守富, 行村, 電気学会研究会資料, PST-09-68 (2009)
- (6) S. Kambara, Y. Kumano, K. Yukimura, *IEEE Trans. Dielect. Elect. Ins.*, 16,(2009) 778