

P224

大気圧プラズマで励起したアンモニアガスによる同時脱硫脱硝特性

Simultaneous NOx/SO₂ removal by Ammonia gas excited by atmospheric pressure plasma

早川 幸男^{1*}・神原 信志¹・増井 芽²・近藤 光浩¹・隈部 和弘¹・守富 寛¹

HAYAKAWA, Yukio^{1*}, KAMBARA, Sinji¹, MASUI, Megumi², KONDO, Mitsuhiro¹, KUMABE, Kazuhiro¹, MORITOMI, Hiroshi¹

¹ 岐阜大学大学院工学研究科 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1
Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

² 株式会社 アクトリー 〒924-0053 石川県白山市水澄町375番地
Actree Co. Ltd., 375 Hakusan, Ishikawa, 924-0053, Japan

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 (RI 法) を用いた脱硝装置の開発を行ってきた^{1,4}。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法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という利点を有する。

一般に、燃焼排ガスには NO_x のほか硫黄酸化物 (SO_x; 主に SO₂) が含まれている。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

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、流量はそれぞれ 0.31 SLM, 0.46 SLM である。モデルガスと脱硫脱硝ガスの総流量は 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 φ45 mm (厚さ t=2)、内筒外径 φ38 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。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。

3. 実験結果

3.1 ラジカルインジェクション脱硝特性

Fig.2 に、印加電圧に対する脱硝率の変化を反応管温度 (500-750°C) をパラメータとして示す。ここでは SO₂ を含んでいない系であり、NH₃/NO モル比 1.5、酸素濃度 8.3% である。

温度 500°C では脱硝は起こらず、600°C 以上になると脱硝率に変化がみられる。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、その時の最適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 700°C 程度であるが、この温度領域では、4 kV 程度の低電圧で 60% 程度の脱硝率

を得ることができる。

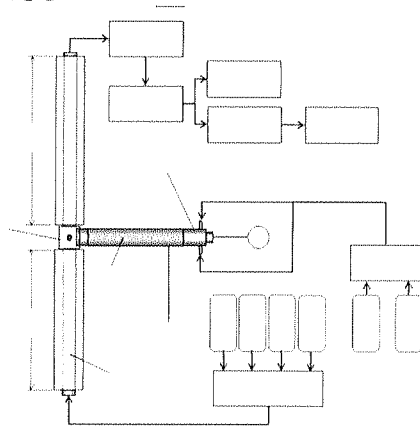


Fig.1 A schematic diagram of experimental apparatus.

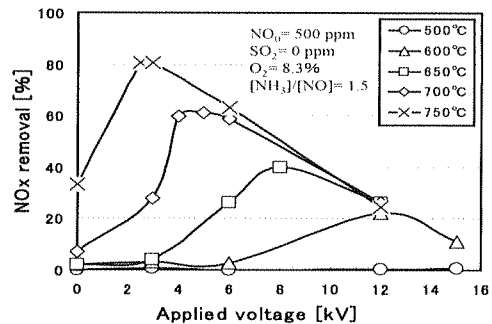


Fig.2 Characteristics of NO removal by radical injection.

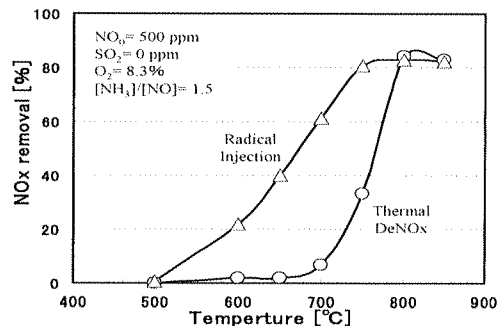


Fig.3 Comparison of NOx removal characteristics between radical injection and thermal de-NOx.

Fig.3 では、反応管設定温度に対する脱硝率の変化を RI 法とサーマル脱硝法について比較した。RI 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。

RI 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℃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℃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。

3.2 ラジカルインジェクション同時脱硫脱硝特性

Fig.4 は、NO = 500 ppm に SO₂ = 250 ppm が共存するモデルガスを熱反応 (V_{pp} = 0 kV) および RI 法 (V_{pp} = 3-12 kV) で処理した時の脱硝率の変化である。Fig.2 で示した脱硝特性と同様、ある V_{pp} で最も高い脱硝率を示したが、Fig.2 (SO₂ 無し) の時と比べて、V_{pp} = 6 kV で脱硝率は約 90% と高い値を示すこと、600-800℃での脱硝率が全体的に高くなることから、同時脱硫脱硝の場合、脱硝特性に SO₂ 共存の影響があることがわかった。

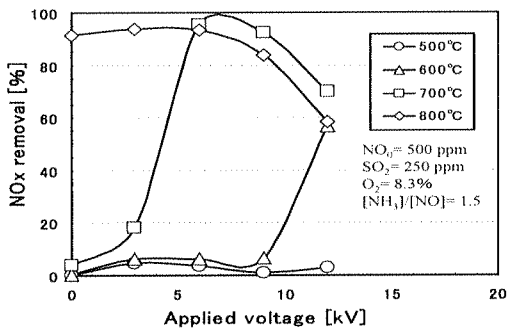


Fig.4 Characteristics of NO removal by simultaneous NO_x/SO₂ removal by ammonia radical injection

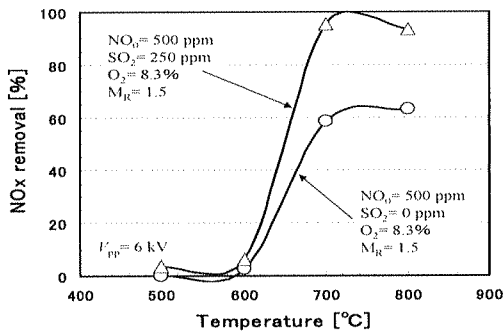


Fig.5 Promoting effects of NO_x removal by simultaneous NO_x/SO₂ removal by ammonia radical injection

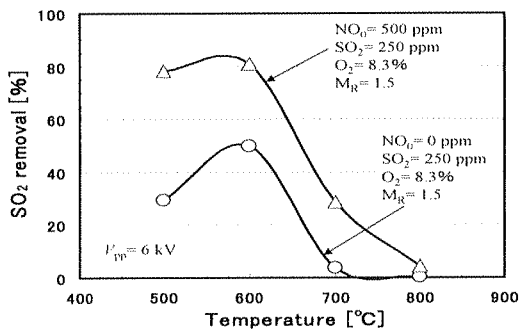


Fig.6 Promoting effects of SO₂ removal by simultaneous NO_x/SO₂ removal by ammonia radical injection

次に SO₂/NO が共存する場合の脱硝率の変化を確認した。Fig.5 に V_{pp} = 6 kV の時を例として、脱硝率の変化を温度に対してプロッ

トした。NO/SO₂ 共存の場合、700-800℃の領域で脱硝率が大幅に増加することがわかった。脱硫率もまた 500-700℃の領域で約 40%増加していることがわかった(Fig.6)。このように、SO₂/NO 共存雰囲気では、単独処理の場合に比べて、脱硝率、脱硫率ともに増加することがわかった。

3.3 同時脱硫脱硝における反応促進効果の考察

同時脱硫脱硝系でのモル比 $M_R = [\text{NH}_3]/[\text{NO} + \text{SO}_2] = 1.5$ の時、[NO]からみた見かけのモル比 $M'_R = [\text{NH}_3]/[\text{NO}] = 3.0$ 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、 $M_R = 1.5$ の同時脱硫脱硝系における脱硝率と $M'_R = 3.0$ の単独脱硝系の脱硝率は同じくなるはずである。そこで Fig.7 では、それぞれの系での脱硝挙動をモル比をパラメータとして比較した。SO₂/NO 共存雰囲気 $M_R = 1.5$ の脱硝挙動と NO 雰囲気 $M'_R = 3.0$ 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、Fig.6 で観察された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]からみた見かけのモル比は、 $M'_R = [\text{NH}_3]/[\text{SO}_2] = 1000/(250 \times 2) = 2.0$ となる。すなわち、 $M_R = 1.5$ の時、 $M'_R = 2.0$ の単独脱硫系に相当すると考えることができる。ここには示さないが、脱硫挙動についても Fig.7 と同様の図が得られ、Fig.6 の脱硫率促進効果は、ラジカルにならなかった NH₃ 分子による効果であると説明できる。

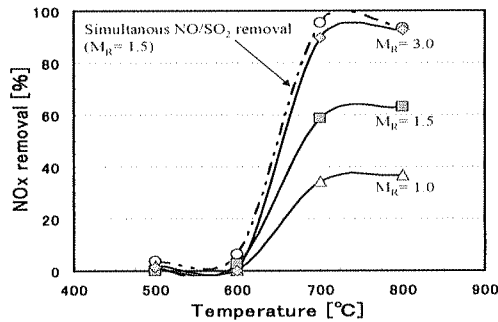


Fig.7 Effect of molar ratio on NO_x removal.

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。

参考文献

1. S.Kambara, Y.Kumano, K. **NO = 250 ppm** ∇ *Trans. Dielect. Elect. Ins.*, 16(3),778-784, (**SO₂ = 0 ppm** **[NH₃]/[NO] = 1.5** **O₂ = 8.3%**)
2. Yukimura, K., Kawamura, S., Kambara, S., Moritomi, H. and Yamashita, T., *Thin Solid Film.* 515: 4278 - 4282 (2007). T., Murakami, H.,
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)