

径 4mm×長さ 1m) を通じて、反応管ガス混合室に導入した (Fig.1)。

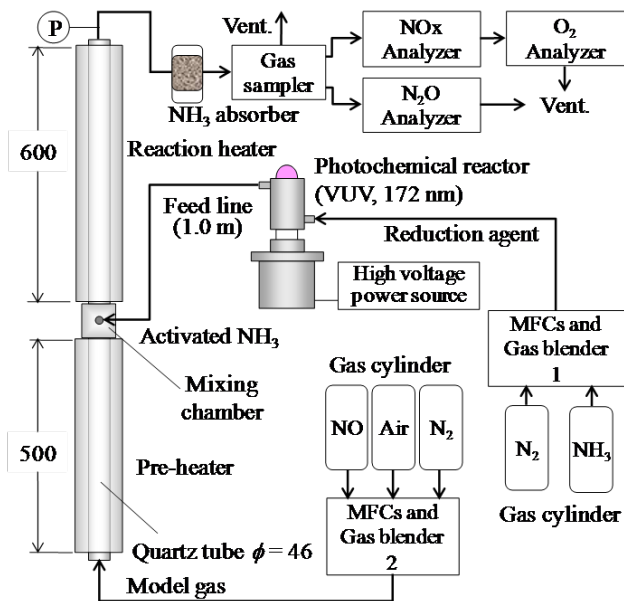


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for SNCR by activated ammonia injection.

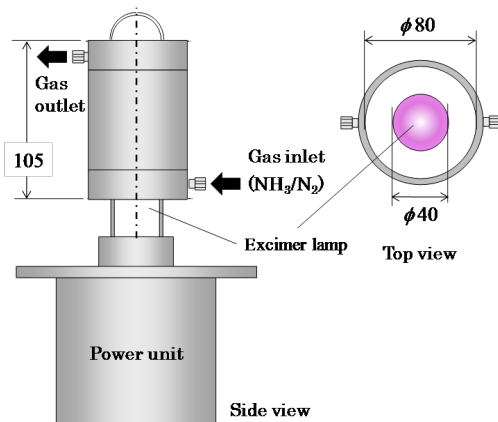


Fig. 2. Configuration of the photochemical reactor.

実験は、模擬排ガスの NO 濃度を 497 ppm 一定とし、エキシマランプに供給するアンモニアガスの濃度を希釈ガス (N₂) の量で調整して 508–1744 ppm に変化させ、NH₃/NO モル比を 1.0–3.5 に変化させた。酸素濃度は、2.1, 8.3% に変化させた。反応管内でのガス滞留時間が一定となるよう、模擬排ガスとアンモニアガスの合計流量は 3.0 L/min 一定とした。

実験では、エキシマランプを点灯しない条件 (すなわち熱的無触媒脱硝, Thermal 脱硝法) での脱硝率も測定し、VUV 脱硝法と比較した。

3. 実験結果および考察

3.1. VUV 脱硝法の脱硝特性

Fig. 3 は、酸素濃度 2.1% 一定とした時の反応温度に対する脱硝率の変化である。図には、VUV 脱硝法と Thermal 脱硝法それぞれの特性を、モル比 (MR) を 1.0, 1.5 についてプロットしてある。

Thermal 脱硝法では、これまで知られているとおり、750°C 付近から急激に脱硝反応が始まり、850°C では MR=1.0 で約 80%, MR=1.5 で約 95% の脱硝率を示した。一方、VUV 脱硝法では、600°C 以上で脱硝反応が開始し、反応温度に比例するように脱硝率は増加し、どの温度においても Thermal 脱硝法よりも高い脱硝率を示した。脱硝開始温度で比較すると、VUV 脱硝法では Thermal 脱硝法に比較して、約 150°C、Temperature Window が低温側に拡大したと言える。

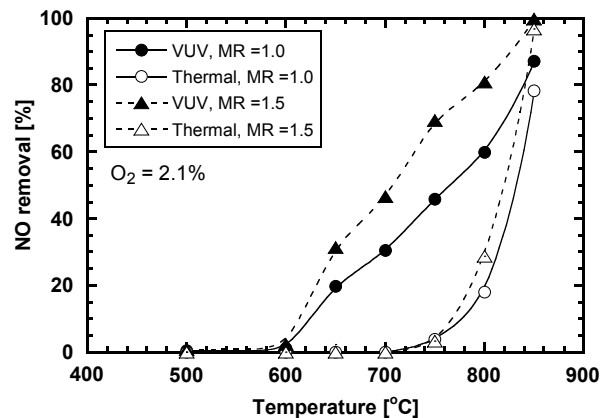


Fig. 3. NO removal performances of conventional SNCR (Thermal) and activated ammonia SNCR (VUV) at NH₃/NO molar ratios (MRs) of 1.0.

3.2. モル比と酸素濃度の影響

Fig. 4 は、反応温度 700°C での脱硝率に及ぼす NH₃/NO モル比の影響を、酸素濃度 2.1% と 8.3% について示した図である。図では、VUV 脱硝法と Thermal 脱硝法の両方の特性を示してある。

Thermal 脱硝法では、この温度ではほとんど反応しないため、モル比を大きく増加させても脱硝率は 3–5% の間で微増するだけである。それに対し VUV 脱硝法では、モル比 1.0–2.0 の間で脱硝率は比例的に増加し、その後、漸的に増加する傾向となった。すなわち、VUV 脱硝法ではモル比が大きく影響することがわかった。

一方、脱硝率に及ぼす酸素濃度の影響は少ない。モル比 1.0–2.0 の間では、酸素濃度が高いほど脱硝率も高くなったが、たかだか 5% 程度の増加であった。

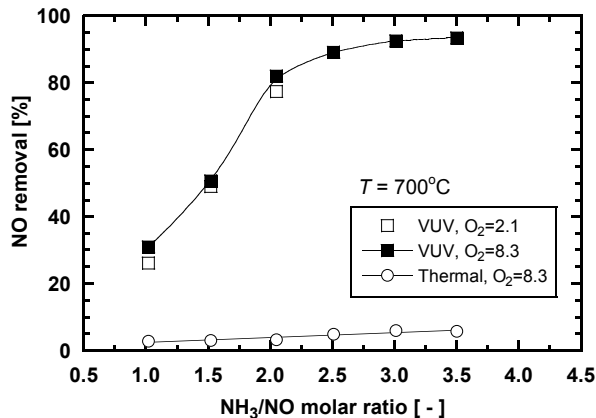


Fig. 4. Variation in NO removal with NH₃/NO molar ratios in VUV-DeNO_x and conventional SNCR (Thermal) at the reaction temperature of 700 °C.

3.3. N₂O 生成挙動

Thermal 脱硝反応においては、以下の反応を主要な経路として、脱硝反応の進行にともない N₂O が副生成することが報告されている⁽³⁾。そこで VUV 脱硝法における N₂O 生成挙動を調べた。

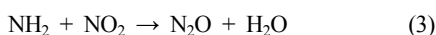
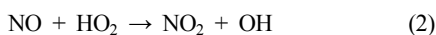


Fig.5 は、Fig.3—Fig.4 に示した脱硝条件、すなわち MR=1.0, 1.5, 酸素濃度 2.1, 8.3%, 反応温度 600—800°C における脱硝率に対する N₂O 生成濃度の変化を示した図である。脱硝率が增加するにしたがって N₂O 生成濃度は増加し、特にモル比が高い条件ほど N₂O 濃度は高くなった。これは、モル比が高いほど反応場で NH₂ ラジカル量が増加し、脱硝反応も進行するが (3) 式の反応が並列的に起こるものと考えられる。

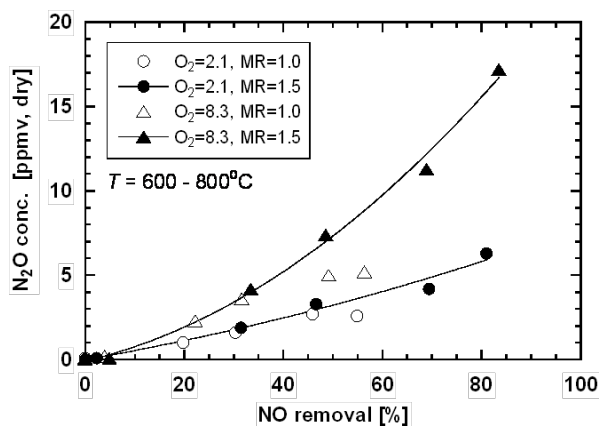
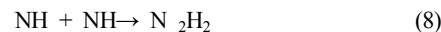
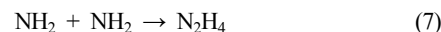
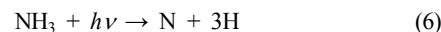
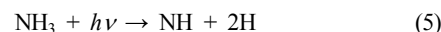
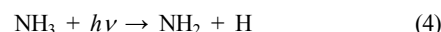


Fig. 5. N₂O formation with VUV DeNO_x as a function of NO removal with different oxygen concentrations and NH₃/NO molar ratios.

4. VUV 脱硝法における脱硝メカニズムの考察

VUV 脱硝法では、Temperature Window が低温側に拡大した。アンモニアに種々の添加剤を混合して、脱硝開始温度を低下させようとする研究は数多く行われており、過酸化水素やアルコール類、炭化水素、一酸化炭素、水素、ヒドラジンなどが効果を示すことが示されている⁽⁴⁾。なかでも、ヒドラジンや水素は、脱硝開始温度を 100—150°C 程度低下させる結果が得られている⁽⁵⁾。

このような添加剤の影響を考慮すると、VUV 脱硝法ではアンモニアが光で改質され、ヒドラジンや水素を生成し、それが脱硝開始温度を低下させたと考えられることができる。すなわち、アンモニアが以下(4)–(6)に示す光励起反応により NH_i ラジカルや H ラジカルを生成するとともに、(7)–(9)に示すような再結合反応により、ヒドラジンや水素といった安定物質や N₂H₂ といった準安定物質に改質され、このような物質が脱硝反応の無触媒低温化を示したのと考えられる。



5. 結言

波長 172 nm の真空紫外線を発生するエキシマランプを用いてアンモニアガスを励起・改質し、それを模擬排ガスに吹き込み脱硝反応を行った (VUV 脱硝法)。NH₃/NO モル比 1.0—3.5, 酸素濃度 2.1%, 8.3%, 反応温度 500—850°C に変化させた。

VUV 脱硝法では、Thermal 脱硝法に比較して、Temperature Window が 150°C も低温側に拡大した。脱硝率に及ぼすモル比の影響は、モル比 1.0—2.0 の間で非常に大きかった。酸素濃度の影響は少なかった。また、脱硝率の増加にともない、N₂O 生成濃度の増加が見られた。

VUV 脱硝法での脱硝メカニズムを考察した。真空紫外線照射により、アンモニアガスがヒドラジンや水素に改質され、それらが脱硝反応の無触媒低温化に貢献したと考えた。

文 献

- (1)Lyon RK. Environmental Science Tech. 1987;21:231–236.
- (2)神原ら,電気学会プラズマ研究会資料, 2010; 29-32.
- (3)Lu Zhi-min, Lu Ji-dong, Combust. Flame. 2009 ;156: 1303–1315.
- (4)Forzatti P., Applied Catalysis A. 2001;222:221–236.
- (5)Lee SM, Park KN, Kim BH, Combust. Flame. 2005; 141: 200–203.