

## 306 真空紫外線で励起したアンモニアによる無触媒脱硝法の開発

Development of SNCR method by Activated Ammonia Assisted by vacuum ultra violet

○正 武山 彰宏 (岐阜大)                      正 神原 信志 (岐阜大)  
学 近藤 光浩 (岐阜大)                      共 菱沼 宣是 (ウシオ電機)  
共 増井 芽 (アクトリー)                      共 村田 豊 (アクトリー)  
正 守富 寛 (岐阜大)

Akihiro TAKEYAMA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.  
Shinji KAMBARA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.  
Mitsuhiro KONDOU, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.  
Nobuyuki HISHINUMA, USHIO Inc., 1194 Sazuchi, Bessho-cho, Himeji, Hyogo  
Megumi MASUI, Actree Co., Ltd., 375 Hakusan, Ishikawa.  
Yutaka MURATA, Actree Co., Ltd., 375 Hakusan, Ishikawa.  
Hiroshi MORITOMI, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.

To broaden and lower the temperature window of the selective non catalytic reduction (SNCR) of nitric oxide (NO), the use of activated ammonia as the reduction agent was examined. A xenon excimer lamp emitting a wavelength of 172 nm (i.e., vacuum ultraviolet; VUV) was employed as the excitation source for molecular ammonia. The effects of reaction temperatures, oxygen concentrations, and length between an excimer lamp and a reactor on NO removal were investigated in a lab-scale plug flow reactor.

*Key Words:* NO<sub>x</sub>, SNCR, Ammonia, Temperature window, Excimer lamp, VUV

### 1. 緒言

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法の開発を行ってきた<sup>1)</sup>。アンモニアラジカルインジェクション法とは、NH<sub>3</sub>を励起・分解し、NOの除去に有効なアンモニアラジカル(NH<sub>2</sub>)を反応場で生成させることにより低温無触媒脱硝を行う方法である。

NH<sub>3</sub>の励起・分解には、熱やプラズマが多く用いられてきたが、真空紫外線(Vacuum Ultra Violet: VUV)の利用も考えられる。NH<sub>3</sub>ガスの光吸収係数は、波長160-210 nmの間で大きく、波長172 nmのVUVを用いてもNH<sub>3</sub>の励起・分解が可能である<sup>2)</sup>。VUVを利用した場合、プラズマ装置に比較して、励起装置における圧力損失の低減やキャリアガス種の自由度が増加するメリットがある。

本報では、VUV無触媒脱硝法の基礎的な脱硝特性を調べた。すなわち、反応温度、酸素濃度、インジェクション距離(パイプ長)が脱硝率に及ぼす影響を調べた。さらに、励起NH<sub>3</sub>による脱硝反応メカニズムを検討するために、励起NH<sub>3</sub>化学種を酸化した時の生成ガス種を調べた。

### 2. 実験装置および実験方法

Fig.1に実験装置の概要を示す。実験装置は、アンモニアガス供給部とエキシマランプ(172 nm:真空紫外光)反応器、模擬排ガス供給部、石英製ガス予熱管(温度は500°Cで一定)、石英

製反応管(温度は500-850°Cに変化)、連続式ガス分析装置から成っている。

模擬排ガスの組成は、NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>であり、NO濃度および酸素濃度を変化させた。

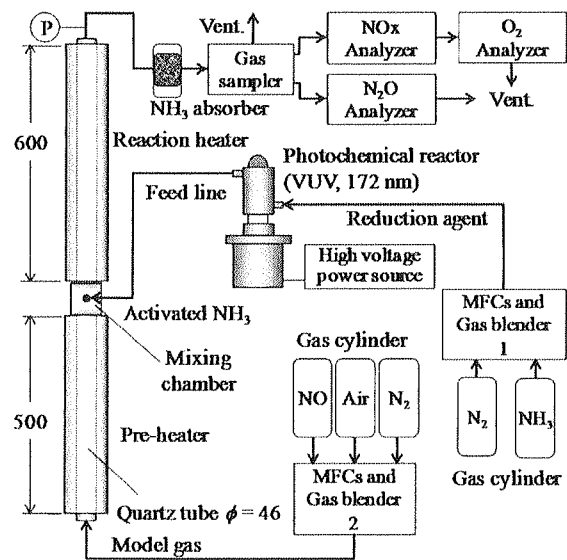


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for SNCR by activated ammonia injection.

アンモニアガスは、NH<sub>3</sub>/Ar または NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> を、混合器付マスフローコントローラー (KOFLOC Model 8500) で濃度と流量を制御し、エキシマランプに供給した。エキシマランプからでた改質アンモニアガスは、内径4mmのPPF製チューブを通して、ガス混合室で模擬ガスと混合される。

反応管温度を 500–800°C に変化させ、反応管出口での NO および N<sub>2</sub>O 濃度の変化を測定した。反応管出口圧 (ゲージ圧) は 300–500 Pa で、ほぼ大気圧である。ガス分析は、赤外線式 NO<sub>x</sub> 計 (HORIBA VIA510)、限界電流式ジルコニア法 O<sub>2</sub> 分析計 (SHIMAZU NOA-7000)、赤外線式 N<sub>2</sub>O 計 (HORIBA VIA510) を用いて、脱硝前後の濃度変化を連続で分析した。

Fig.2 にエキシマランプ反応器の詳細を示す。外径 40 mm、長さ 105 mm の Xe ガス封入誘電体バリア放電方式のエキシマランプ (USHIO Inc.) の周囲に、内径 80 mm のアルミ製円筒カバーを配置し、ランプ表面とカバー内面の間をアンモニアガスが流れるようにした。アンモニアガスは、流量 0.3–0.5 L/min 程度で円筒流路を下から上に流れ、この間、光が照射される。エキシマランプからは、波長 172 nm のほぼ単一波長の真空紫外光が 26 mW/cm<sup>2</sup> の出力で放射される。

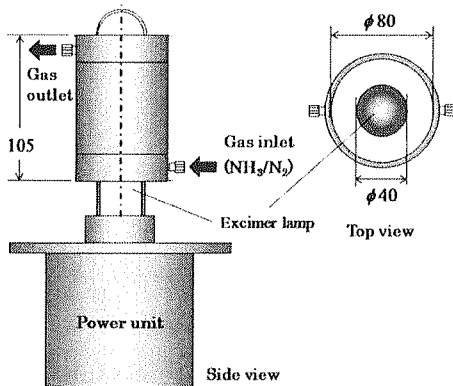


Fig. 2. Configuration of the photochemical reactor.

Table 1 Experimental conditions

	Unit	Ex.1 Baseline	Ex.2 O <sub>2</sub> conc.	Ex.3 Pipe length	Ex.4 NO conc.
Model gas	NO conc.	ppm	554, 587	686	370
	Flow rate	L/min	2.69, 2.54	2.47	2.69
Reactant gas	NH <sub>3</sub> conc.	ppm	4920	4840	4920
	Balance gas	-	N <sub>2</sub>	Ar	Ar
Total flow gas	Flow rate	L/min	0.31, 0.46	0.53	0.31
	NO conc.	ppm	497	564	332
Total flow gas	NH <sub>3</sub> conc.	ppm	508, 754	855	508
	O <sub>2</sub> conc.	%	2.1	2.1–11.0	8.3
Pipe length	NH <sub>3</sub> /NO ratio	-	1.0, 1.5	1.5	1.5
	Flow rate	L/min	3.0	3.0	3.0
Pipe length	m	1.0	1.0	1.0–20.0	1.0

実験条件を Table1 に示す。まず、酸素濃度を一定とした時の反応温度に対する脱硝率の変化を調べた(Ex.1)。

Ex.2 では、酸素濃度および反応温度を変化させ、脱硝率の変化を調べた。

Ex3 では、濃度条件を一定とし、エキシマランプからガス混

合室までのパイプ長と反応温度を変化させ、脱硝率の変化を調べた。さらに、エキシマランプ内の NH<sub>3</sub> 濃度と酸素濃度を一定とした時の反応温度に対する生成した NO 濃度を調べた(Ex.4)。

### 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、脱硝反応温度域 (Temperature Window) が低温側に拡大したと言える。

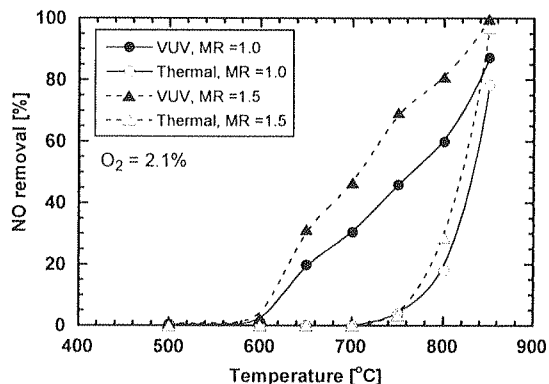
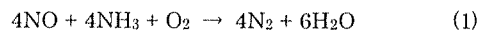


Fig. 3. NO removal performances of conventional SNCR (Thermal) and activated ammonia SNCR (VUV).

#### 3.2. 酸素濃度の影響

Fig.4 に、脱硝率に及ぼす酸素濃度の影響を示した。ここでは、MR=1.5、反応温度 700, 750°C である。酸素濃度は、0–12% まで大きく変化させたが、2.1% 以上では脱硝率に大きな変化はなかった。ただし、酸素濃度 0% においては、脱硝率はほぼ 0% であった。これは、NH<sub>3</sub> と NO の巨視的反応式(1)から理解できる。VUV 脱硝法においても、通常の無触媒脱硝と同様、酸素存在下で脱硝が進行することが確認された。



O<sub>2</sub> = 2.1% の時の O<sub>2</sub>/NO 比は 50 倍以上であり (NO = 564 ppm)、すでに十分な O<sub>2</sub> リッチの条件である。そのため、酸素濃度を大きく変化させても脱硝率に変化が見られなかったものと考える。

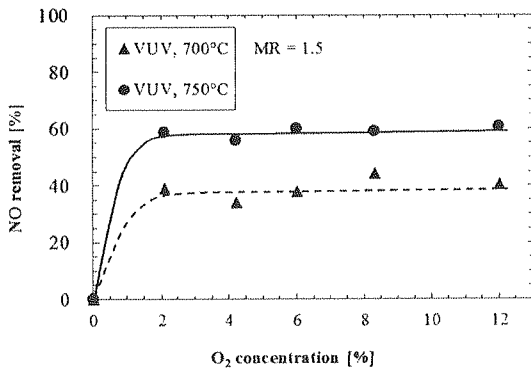


Fig.4 Effect of O<sub>2</sub> concentration on NO removal in the VUV deNO<sub>x</sub> system. (MR = 1.5, temperature = 700 and 750°C.

### 3.3. パイプ長の影響

実用的な VUV 脱硝装置を設計する場合、VUV 反応器出口から排ガス煙道に接続するパイプライン長は最大 20 m 程度になることが予想される。VUV 脱硝において、寿命の短い不安定な化学種 (例えば NNH など) が寄与しているならば、パイプ長によって脱硝率は変化することが予想される。

Fig.5 は、反応温度 700, 750°C, MR = 1.5 での脱硝率に及ぼすパイプ長の影響を調べた結果である。パイプ長は、1.0-20 m に変化させたが、脱硝率に大きな変化は見られなかった。

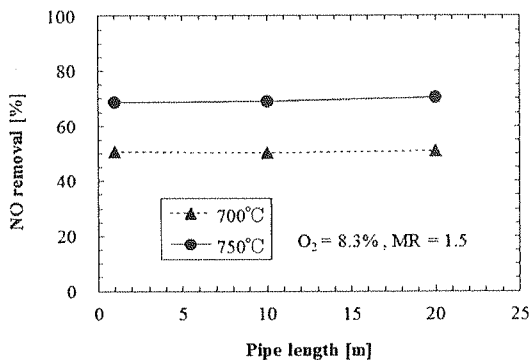


Fig. 5 Effect of the pipe length for transportation of activated ammonia on NO removal.

### 3.4. 励起 NH<sub>3</sub> 酸化特性

Fig.5 の結果は、VUV 脱硝法においては NH<sub>3</sub> の励起で生成した安定化学種のみが脱硝に寄与していることを示しており、脱硝メカニズムを解明する上で重要である。

NH<sub>3</sub> 分子は、エキシマランプ内で励起され、H<sub>2</sub> を主とする安定化学種と NH や NH<sub>2</sub> といった活性化学種を生成すると考えられる。さらに、これらの活性化学種は、2 次反応により N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> や N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> のような安定化学種となることが考えられる。



生成した N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> は、温度場で(4)の反応により NH<sub>2</sub> ラジカルを生成し、(5)、(6)の反応により低温でも脱硝反応が起こることができると考えられる。

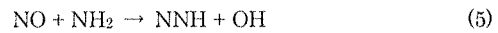


Fig. 6 は、励起した NH<sub>3</sub> (VUV と例示) および励起していない通常の NH<sub>3</sub> (Thermal と例示) を、温度 500-780°C で酸化した時の生成 NO 濃度の変化である。ここで O<sub>2</sub> = 8.3% である。NH<sub>3</sub> を酸化した場合、750°C 付近から NO が生成したが、励起 NH<sub>3</sub> を酸化した場合は、600°C 付近で NO 生成が始まり、両者の NO 生成特性は大きく異なることがわかった。これは、励起 NH<sub>3</sub> が低温で NO を生成しやすい化学種、例えば N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> や N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> を含有していることを示唆している。今後、励起 NH<sub>3</sub> の化学組成を明らかにし、VUV 脱硝法での脱硝メカニズムを解明する。

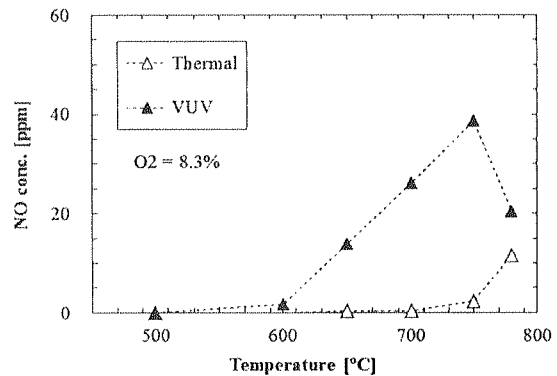


Fig. 6. Characteristics of NO formation by oxidation reaction for activated ammonia and molecular ammonia.

## 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し、それを模擬排ガスに吹き込み脱硝を行った。酸素濃度 0-12.0 %, パイプ長 1-20 m, 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 が低温側に拡大した。酸素濃度の影響は、0%では脱硝が起こらなかったが、2.1%以上では変化は見られなかった。パイプ長による脱硝率への影響は見られなかった。

励起 NH<sub>3</sub> および NH<sub>3</sub> の酸化実験では、NO 生成特性が大きく異なることがわかった。

## 文 献

- (1) S. Kambara, Y. Kumano, K. Yukimura, *IEEE Trans. Dielect. Elect. Ins.*, 16 (2009) 778.
- (2) S. Kambara, Y. Hayakawa, M. Masui, N.Hishinuma, K. Kumabe, H. Moritomi, *Fuel*, 90 (2012) 274.