

E343

励起アンモニアによる低温無触媒脱硝のメカニズム

Mechanisms of Low Temperature Non catalytic NO_x Reduction by activated ammonia武山 彰宏^{1*}・神原 信志¹・増井 芽²・村田 豊²・菱沼 宣是³・三浦 友規⁴・隈部 和弘¹・守富 寛¹TAKEYAMA Akihiro¹, KAMBARA, Shinji¹, MASUI Megumi², MURATA Yutaka², HISHINUMA Nobuyuki³, MIURA Tomonori⁴, KUMABE Kazuhiro¹, MORTTOMI Hiroshi¹¹ 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, Japan² 株式会社アクトリー 〒924-0053 石川県白山市水澄町 375
Actree Co. Ltd., 375 Hakusan, Ishikawa, 924-0053, Japan³ ウシオ電機株式会社 〒671-0224 兵庫県姫路市別所町 1194
Ushio Inc., 1194 Sazuchi, Bessho-cho, Himeji, Hyogo, 671-0224, Japan⁴ 澤藤電機株式会社 〒370-0344 群馬県太田市新田早川町 3
Sawafuji Electric Co., Ltd., 3 Nittahayakawa-cho, Ota, Gunma, 370-0344, 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)の排出濃度規制値に余裕があ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ており、脱硝設備の設置が必要となってきている。小規模ボイラや炭化炉または焼却炉では、設置面積や設備コストの面から、小型・安価・無触媒の脱硝法として、アンモニアを用いた選択的無触媒脱硝法(SNCR)が求められている。しかし、従来のSNCR法の脱硝反応温度範囲は800-1000°C(Temperature Windowという)にあり、排ガス温度が700-750°Cの焼却炉には適用できない。SNCRを焼却炉に適用するためにはTemperature Windowを低温側に拡大する必要がある。

我々は、大気圧プラズマ(誘電体バリア放電:DBD)または172 nm真空紫外線(VUV)でアンモニアガスを励起し、それを排ガスに吹込むことでTemperature Windowを低温側に約150°C拡大することに成功した[1][2]。しかしながら、その脱硝機構の解明には至っていない。本報では励起アンモニアインジェクション法における脱硝反応メカニズムの解明を目的として、励起アンモニアの化学組成を測定し、メカニズムを考察した。

2. 実験装置および実験方法

Fig.1に大気圧プラズマを用いた低温脱硝実験装置の概要を示す。装置は、NH₃/Arガス供給部とプラズマリアクター、模擬排ガス供給部と石英製模擬排ガス予熱管(500°C一定)、およびガス混合室、石英製反応管、連続式ガス分析装置から成っている。

模擬排ガスの予熱および反応温度は、ゴールドファーネスを用いて迅速な昇温と制御を可能とした。模擬排ガスおよびアンモニアガスは、混合器付マスフローコントローラー(KOFLOC Model 8500)で流量制御した。反応管出口圧が300-500 Paとなるように、ガスサンプラー(SHIMAZU CFP8000)の流量を調節した。ガス分析は、赤外線式NO_x計(HORIBA VIA510)、ジルコニア式O₂分析計(SHIMAZU NOA-7000)、赤外線式N₂O計(HORIBA VIA510)を用いて、脱硝前後の濃度変化を連続分析した。

また、プラズマリアクター出口に高速ガスクロマトグラフ(Agilent 3000A)と光音響FT-IRガス分析計(GASERA F10)を接続し、励起アンモニアの組成(H₂, N₂, NH₃)を測定した。さらに質量分析計(Stanford Research System, QMS200)で微量成分を定性分析した。

実験条件をTable 1に示す。まずNH₃/Ar流量と印加電圧を変化させて励起アンモニアの組成変化を調べた。次に、励起アンモニアの模擬ガスを作成し、印加電圧と反応温度を変化させ、脱硝率の変化を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1. 励起アンモニアによる低温無触媒脱硝の基本特性

Fig.2に総流量3.0 L/min、O₂濃度2.1%、NH₃/NOモル比1.5の時の反応温度(反応管外壁の温度)に対する脱硝率の変化を示す。

図には、アンモニアの励起デバイスとして大気圧プラズマリアクター(DBD)と172 nm真空紫外光リアクター(VUV)それぞれを用いた時の脱硝率を示してある。さらに、励起しないアンモニアガスを吹き込む従来のSNCR法(Thermal)についても示した。

Fig.2から、Thermalでは750°C付近から脱硝が開始するが、DBDおよびVUVでは、約600°C付近から脱硝反応が起こり、800°Cまでの間、反応管温度の増加にともなって脱硝率は増加することがわかる。励起アンモニアインジェクション法はTemperature Windowを低温側に拡大する効果がある。

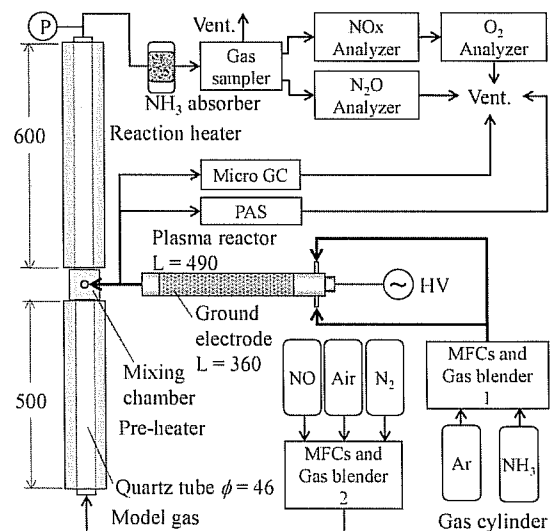


Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1 Experimental conditions

Measurements of chemical composition	
NH ₃ /Ar gas mixture	0.2, 0.4, 0.8 L/min*
Applied voltage	0-15 kV
Repetition rate	10 kHz
Initial NH ₃ concentration	4840 ppm
DeNO _x experiments	
NH ₃ /Ar gas mixture	0.8 L/min*
NO/O ₂ /N ₂ gas mixture	2.2 L/min*
Initial NO concentration	500 ppm
Initial O ₂ concentration	8.3 %
Temperature	500-800°C

*Standard conditions (293 K and 0.1 MPa).

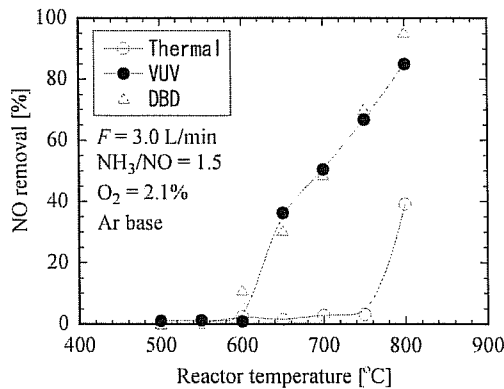


Fig. 2 De-NOx characteristics in three kinds of de-NOx methods (VUV, DBD, and thermal) as a function of temperature.

3.2. 励起アンモニアの組成

プラズマリアクターにアンモニアを通過させると、プラズマの電子エネルギーによりアンモニアは励起・分解する。Fig. 3に、印加電圧に対するNH₃分解率の変化をNH₃/Arガス流量をパラメータとして示す。NH₃分解率 D_{NH_3} [%]は、次式で求めた。

$$D_{NH_3} = ([NH_3]_i - [NH_3]_o) / [NH_3]_i \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $[NH_3]_i$ はプラズマリアクター入口のNH₃初期濃度[ppm]、 $[NH_3]_o$ はプラズマリアクター出口のNH₃濃度[ppm]である。

NH₃分解率は、印加電圧の増加およびガス流量の減少にもなって増加した。これは、単位モル、単位時間にアンモニアガスが受ける電子エネルギー[kJ·mol⁻¹·s⁻¹]が増加するため、NH₃分解率が增加すると説明できる。ガス流量 0.2 L·min⁻¹、印加電圧 15 kVでNH₃は完全に分解した。

Fig. 4は、NH₃/Ar流量 0.8 L·min⁻¹の時のプラズマリアクター出口ガスの主な化学組成% (未反応のNH₃, H₂, N₂)を印加電圧毎に示した図である。印加電圧の増加にもないNH₃は減少し、それに代わってH₂とN₂が増加した。NH₃の分解率をもとに物質収支をとると(100%の点線ラインと組成割合合計の差)、0.8–3.8%の未知物質(N_mH_n化合物と推定される)も存在すると思われる。これについては、現在、質量分析により同定中である。

3.3. 低温無触媒脱硝の反応メカニズム

Fig. 4から励起アンモニアの組成は、未反応NH₃とH₂であることがわかった。Lyonら[3]は、SNCRにおいてH₂を添加するとTemperature windowが約150°C低温側にシフトすることを示した。また、Muzioら[4]もLyonらと同様の結果を得ている。これより、励起アンモニアインジェクション法における低温脱硝においてもH₂が寄与していると考えられる。

そこで、励起アンモニア模擬ガスとして、Fig. 4で得たNH₃/H₂組成のガスを作成し脱硝実験を行なった。Fig. 5は、励起アンモニアによる脱硝実験と励起アンモニア模擬ガスによる脱硝実験の結果を比較した図である。反応温度は600, 700°Cである。NH₃のみを吹込んだ場合、この温度範囲では脱硝反応は起こらない。

励起アンモニアを吹き込むと、600°Cでは12 kVをピークに、また700°Cでは5 kVをピークとした脱硝特性が得られる(○, △)。一方、印加電圧6, 10, 12 kVでのNH₃/H₂組成をもつ励起アンモニア模擬ガスでも、同様の傾向で脱硝が起こることがわかった(●, ▲)。これより、励起アンモニアインジェクション脱硝法におけるTemperature windowの拡大には、NH₃から生成するH₂が寄与していることが明らかである。

ただし、励起アンモニア模擬ガスの方が脱硝率は高いことから、プラズマで励起したアンモニアのうち未知物質が脱硝反応を抑制しているか、あるいはNOの再生成に関与しているとも考えられる。

4. 結言

低温無触媒脱硝法として、励起アンモニアインジェクション脱硝法を開発した。本法では、約600°Cから脱硝反応が起こり、従来のSNCR法に比較して脱硝率を高めることが期待できる。

本脱硝法における反応メカニズムを検討するために、励起アンモニアの組成を測定し、水素が主成分であることを明らかにした。また水素が脱硝温度の低下に大きく貢献していることを明らかにした。

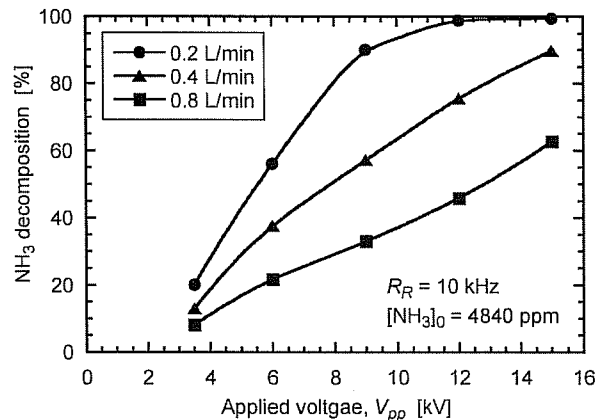


Fig. 3. Variation in NH₃ decomposition as functions of applied voltage and flow rate of NH₃/Ar gas.

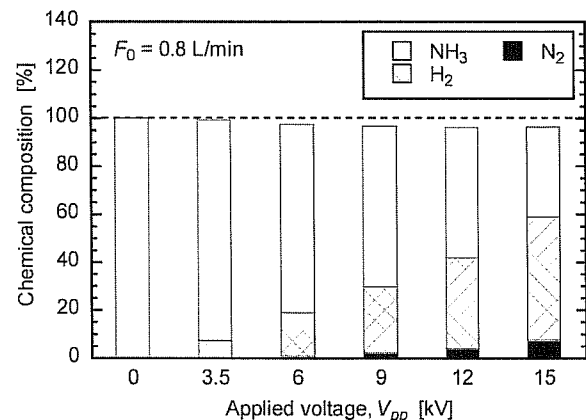


Fig. 4. Gas composition of activated ammonia at the plasma reactor exit at NH₃/Ar flow rate of 0.8 L/min.

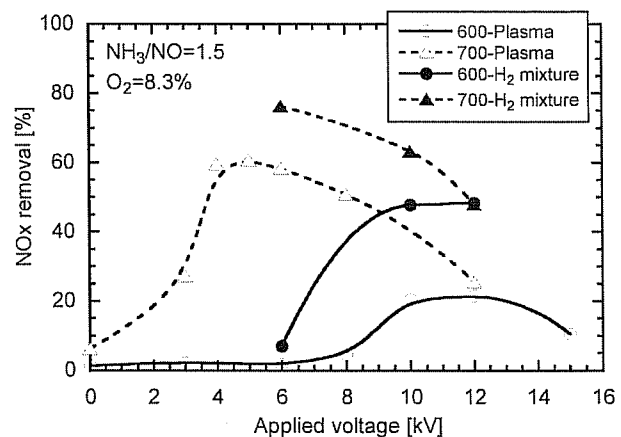


Fig. 5. Comparison of deNOx characteristics between activated ammonia injection and its simulated gas injection.

参考文献

1. S.Kambara, Y.Kumano, K.Yukimura, *IEEE Trans. Dielect. Elect. Ins.*, 16(3), 778-784, (2009).
2. S. Kambara, Y. Hayakawa, M. Masui, N. Hishinuma, K. Kumabe, H. Moritomi, *Fuel*, 94, pp.274-279 (2012)
3. Lyon, R. K., Hardy, J. E., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 25(1) (1986) 19.
4. Muzio L. J., Arand J. K., Teixeira D. P., *16th Symp. (Int.) on Combust.* (1976) 199.