

3 2 1 改質アンモニアインジェクション法における脱硝メカニズム

DeNO_x Mechanism in Activated Ammonia Injection Techniques

○学 武山 彰宏 (岐阜大)
学 辻 陽平 (岐阜大)
共 村田 豊 (アクトリー)

正 神原 信志 (岐阜大)
共 増井 芽 (アクトリー)
共 三浦 友規 (澤藤電機)

Akihiro TAKEYAMA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.

Shinji KAMBARA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.

Yohei TSUJI, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.

Megumi MASUI, Actree Co., Ltd., 375 Hakusan, Ishikawa.

Yutaka MURATA, Actree Co., Ltd., 375 Hakusan, Ishikawa.

Tomonori MIURA, Sawafuji Electric Co., Ltd., 3 Nittahayakawa-cho, Ota, Gunma.

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. An intermittent dielectric barrier discharge (DBD) was employed to generate activated ammonia from molecular ammonia. Chemical composition was clear by gas analysis at exit of the DBD reactor, it found that the main species of the activate ammonia were H₂ and N₂. By experiments and chemical kinetics simulation, it was clear that H₂ was strongly contributed to enlargement of temperature window of DeNO_x.

Key Words: DBD, NO_x, Ammonia, Hydrogen, Temperature window

1. 緒言

最近、廃棄物焼却炉などの中小規模の燃焼設備でも厳しい NO_x 濃度規制が地域協定等で実施されるようになり、脱硝設備の設置が必要となってきた。中小規模の燃焼炉では設置面積や設備コストの面で、無触媒脱硝法 (SNCR) が望まれている。しかし、SNCR における反応温度範囲は 850–1175°C (Temperature window という) の高温域にあり⁽¹⁾、中小規模の燃焼炉や焼却炉では高温域での反応時間を十分確保できず脱硝率が低下するという問題がある。また、焼却炉では炉出口に SNCR 装置を設置するのが望ましいが、炉出口温度は 750°C 程度であり、SNCR を適用することができない。これらの課題の解決には、Temperature window を低温側に拡大する方策が必要である。

著者らは、NH₃ を大気圧プラズマ (誘電体バリア放電: DBD) で励起し、それを排ガスに吹き込むと、Temperature window が低温側に 150 °C 拡大することを見いだした⁽²⁾⁻⁽³⁾。すなわち、DBD で改質したアンモニアを用いれば (改質アンモニア脱硝法という)、中小規模の燃焼炉や焼却炉用の SNCR を確立できる可能性がある。

本報では、改質アンモニア脱硝法の反応メカニズムを解明することを目的として、改質 NH₃ 化学種の組成を測定し、主な化学種について脱硝に及ぼす影響を調べた。

2. 実験装置および実験方法

Fig.1 に改質アンモニア脱硝実験装置を示す。プラズマリアクターは石英製円筒二重管構造で、外管外径 61 mm (厚さ $t=2$ mm)、内管外径 54 mm ($t=2$)、長さ 490 mm であり、ギャップ長 (外管と内管の隙間) は 1.5 mm である。高電圧電極 (SUS316) を内管内側に設置し、接地電極 (SUS316 パンチングメタル) は外管周囲に巻き付けている。接地電極の長さは 360 mm である。

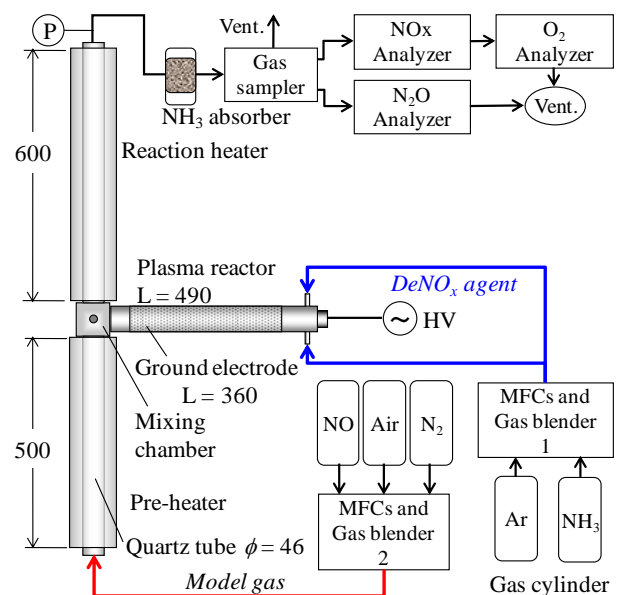


Fig. 1. Schematic diagrams of experimental apparatus.

ガスブレンダー付きのマスフローコントローラーで流量調整した NH₃/Ar 混合ガスをギャップ部に流し、澤藤電機製高電圧パルス電源を用いて、誘電体バリア放電により大気圧プラズマを発生させ、アンモニアを改質した。

モデルガス (NO/O₂/N₂) もまた、ガスブレンダー付きのマスフローコントローラーで流量を調整し、所定の濃度に設定した後、内径 46 mm の石英予熱管に供給し、電気ヒーターで 500°C に予熱した。モデルガスと改質アンモニアは混合室で合流した後、長さ 600 mm の石英反応管に流入する。脱硝実験では、石英反応管の温度を 500–800°C に変化させ、反応後のガス組成を測定することで脱硝率の変化を調べた。

ガス組成は、NO_x (HORIBA VIA510), N₂O (HORIBA VIA510), O₂ ((SHIMAZU NOA-7000) 分析計を用いて連続分析を行った。

Table1 に実験条件を示す。条件 1 (Ex.1) では、酸素濃度を 2.1% 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.2 については 3.3 項で述べる。

Table 1 Experimental conditions

	Unit	Ex.1 Baseline	Ex.2 H ₂ addition
Repetition rate	kHz	10	—
Applied voltage	kV	0-15	—
NO conc.	ppm	500	500
O ₂ conc.	%	2.1	8.3
NH ₃ /NO	—	1.0, 1.5	1.5
Flow rate	L/min	3.0	3.0

3. 実験結果および考察

3.1. 改質アンモニアによる脱硝特性

Fig.2 に、実験条件 Ex.1 における DBD 脱硝法での反応温度に対する脱硝率の変化を NH₃/NO モル比 (MR = 1.0, 1.5) をパラメーターとして示した。図には比較として、大気圧プラズマを消して NH₃ を励起しない時 (Thermal 脱硝) の脱硝率の変化も示した。

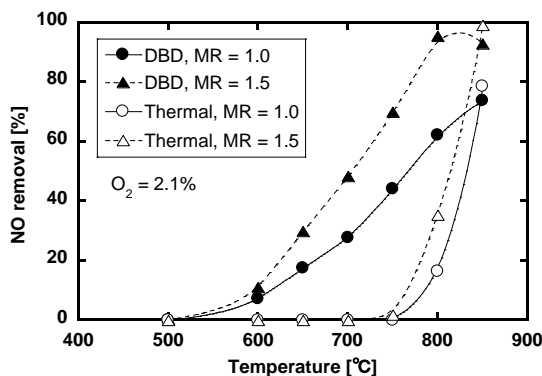


Fig. 2. NO removal performances in DBD deNO_x and thermal deNO_x.

Thermal 脱硝法では、これまで知られているとおり⁽¹⁾, 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、DBD 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、DBD 脱硝法は Thermal 脱硝よりも Temperature Window が低温側に約 150°C に拡大したと言える。

3.2. 改質 NH₃ の化学組成

次に NH₃ 改質で生成する安定化学種を明らかにするため、DBD 反応器入出口の化学組成を測定した。

Fig.3 に改質アンモニア組成測定装置を示す。DBD 反応器出口に、キャピラリー-TCD ガスクロマトグラフ (Agilent 3000A) を接続し H₂, N₂ 濃度を測定した。また、光音響式 FT-IR (GASERA F10) で NH₃ 濃度を測定し、その他の化学種については四重極形質量分析計 (SRS Inc., QMS200) を用いて測定した。

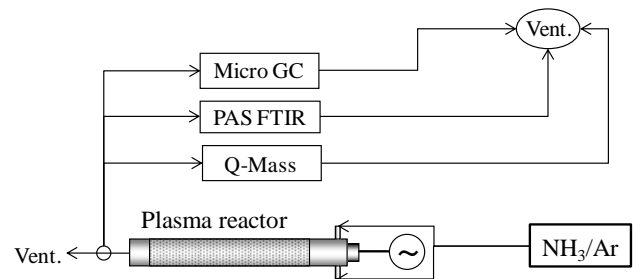
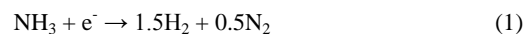


Fig. 3. Experimental setup to measure chemical composition at DBD reactor exit.

Fig.4 に Ex.1 の条件における DBD 反応器出口のガス組成を NH₃ からの転換率として示す。転換率は(1)式の巨視的な NH₃ 分解反応をもとに、H₂ および N₂ の転換率をそれぞれ(2), (3)式で求めた。



$$C_{\text{H}_2} = [\text{H}_2] / (1.5 \times [\text{NH}_3] \times D_{\text{NH}_3}) \quad (2)$$

$$C_{\text{N}_2} = [\text{N}_2] / (0.5 \times [\text{NH}_3] \times D_{\text{NH}_3}) \quad (3)$$

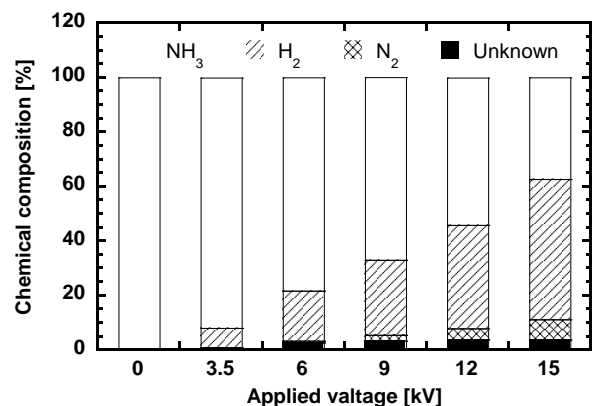


Fig. 4. Chemical composition of excited ammonia at the DBD reactor exit.

ここで $[NH_3]_I$ はDBD反応器入口の NH_3 濃度[ppm], $[H_2]$, $[N_2]$ はそれぞれDBD反応器出口の H_2 濃度[ppm], N_2 濃度[ppm], D_{NH_3} はDBD反応器入口の NH_3 濃度から求まる NH_3 分解率[-]である。

Fig.4 から明らかなように, NH_3 改質で生成する主な化学種は H_2 であることが確認された。

Lyon ら⁽⁴⁾は, Thermal 脱硝において H_2 を添加すると Temperature Window が約 $150^\circ C$ 低温側にシフトすることを示した。これより, DBD 脱硝法における Temperature Window の低温側への拡大は, H_2 が強く関与していると考えられる。

3.3. 脱硝に及ぼす H_2 の影響

NH_3 改質で生成する安定化学種は主に H_2 であることが明らかとなった。そこで, Fig.4 で得られた各印加電圧の $NH_3/H_2/Ar$ 組成のガスを調整, 直接混合室に投入し改質アンモニア脱硝法との脱硝特性を比較した(Ex.2)。結果をFig.5に示す。 $NH_3/H_2/Ar$ 直接投入の結果は, 対応した印加電圧の値にプロットしてある。ここで O_2 濃度8.3%, NH_3/NO モル比1.5とした。

反応温度 $750^\circ C$ においては改質アンモニア, $NH_3/H_2/Ar$ 直接投入ともに3.5kVで脱硝率は最大となり, その後印加電圧の増加に伴い脱硝率は低下した。650 $^\circ C$ でも10kV付近をピークに脱硝率が下がる傾向が改質アンモニア, $NH_3/H_2/Ar$ 直接投入どちらともに見られた。すなわち, H_2 が脱硝 Temperature window の低温側への拡大の効果をもつと同時に, 脱硝率の向上にも寄与していることが明らかとなった。

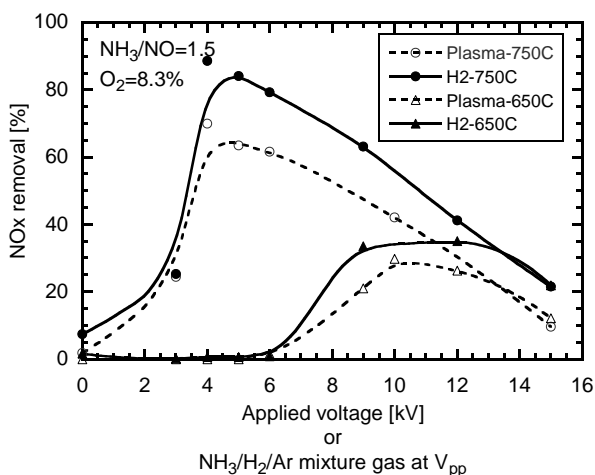


Fig. 5. Comparison of DeNOx performances between DBD and $NH_3/H_2/Ar$ gas.

3.4. DBD 改質アンモニア脱硝法の反応メカニズム

DBD 改質アンモニア脱硝法の反応メカニズムを解明するため, 脱硝の素反応計算に Miller & Bowman のモデルを用いて, 改質アンモニア脱硝反応について素反応計算を行った。計算には, 汎用の化学反応機構解析ソフトウェアである CHEMKIN-PRO を使用した。反応器モデルにはプラグフローリアクター(PFR)を用い, 初期条件として NO, N_2, O_2 (モデルガス), NH_3, H_2, Ar (改質アンモニア)化学種の濃度

を与えた。

Fig.6 は, 脱硝計算結果を Fig.5 の反応温度 $750^\circ C$ の実験結果と比較したものである。計算結果は改質アンモニア脱硝および $NH_3/H_2/Ar$ 直接投入脱硝を同じ挙動と示しており, H_2 が Temperature window の拡大に寄与していることがシミュレーションからも明らかになった。

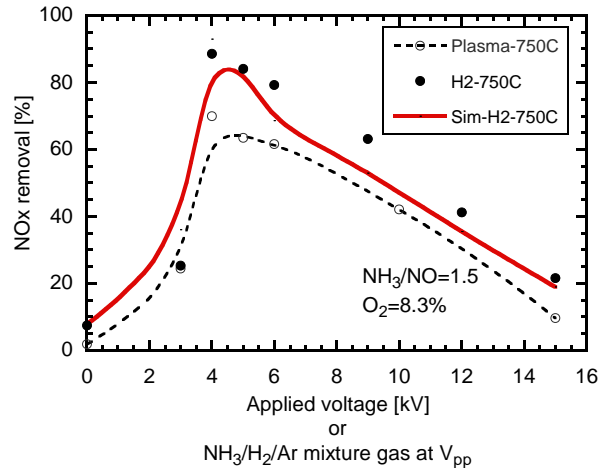


Fig. 5. Simulation result of NOx removal by elemental chemical kinetics

5. 結言

大気圧プラズマ(DBD)を用いて NH_3 ガスを改質し, それを排ガスに吹き込む無触媒脱硝法(DBD脱硝法)の実用特性を評価することを目的に, DBD反応器出口の化学組成を調べ, 以下の結論を得た。

- (1) DBD 脱硝法では $600^\circ C$ 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た。 $600^\circ C - 850^\circ C$ の範囲で, Thermal 脱硝法も高い脱硝率を示した。DBD 脱硝法は Thermal 脱硝よりも Temperature Window が低温側に約 $150^\circ C$ に拡大した。
- (2) DBD 反応器出口の改質 NH_3 の主成分は H_2 であることが明らかとなった。
- (3) H_2 は Temperature window の低温側拡大の効果をもち, さらに脱硝率の向上にも寄与していることが明らかとなった。

文 献

- (1) Lyon R.K., US. Patent 3900554, 1975.
- (2) Kambara, S., Kumano, Y., Moritomi, H., Nagao, I., Yamamoto, K., Yukimura, K., Maruyama, T., *Japan Journal Applied Physics*, 44, (2005) 1427.
- (3) Kambara, S., Kumano, Y., Yukimura, K., *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, 16, (2009) 778.
- (4) Lyon, R. K., Hardy, J. E., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 25, (1986) 19.