

ラジカルインジェクションによる高効率脱硝方法の開発

Development of Advanced De-NOx Methods by Directly Radical Injection

神原 信志¹・長尾 一聖²・山本 極²・行村 建²・丸山 敏郎³

KAMBARA, Shinji¹, NGAO, Issei², YAMAMOTO, Kiwamu², Ykimura, Ken², Maruyama, Toshiro³

¹ 出光興産株式会社産業エネルギー部石炭研究所 〒292-0267 袖ヶ浦市中袖3-1
Idemitsu Kosan Co. Ltd., Coal Research Laboratories, 3-1 Nakasode, Sodegaura, Chiba 292-0801, Japan

² 同志社大学工学部電気工学科 〒610-0321 京田辺市多々良都谷1-3
Doshisha University., 1-3 Miyakotani, Tataru, Kyotanabe, Kyoto 610-0321, Japan

³ 京都大学工学部化学工学科 〒606-8501 京都市左京区
Kyoto University., Sakyoku, Kyoto, Kyoto 606-8501, Japan

1. 緒言

現在の微粉炭ボイラにおける NOx 低減対策は、低 NOx バーナーと二段燃焼法による炉内低 NOx 対策と脱硝装置による排煙処理対策により行われている。炉内低 NOx 対策では、排出 NOx 濃度は 100~150ppm 程度までしか低減できず、脱硝装置の設置は避けられない。脱硝装置の設置によりさらに NOx を低減できるが、経済的な脱硝効率は 85%程度である。したがって、排出 NOx 濃度は 15~23ppm であり、今後予想される厳しい環境基準（Three Ten）への対応は困難である。また、触媒を使用する脱硝装置の導入は、多大な設備投資とランニングコストが必要であり、国内一般産業や途上国では導入しにくい場合も多い。

このような背景から、高度なクリーン燃焼を実現し、かつ設備コスト、ランニングコストを抑えた新しい脱硝技術の開発が急務である。

本研究は、石炭利用プロセスの中でも主たる利用形態である微粉炭燃焼プロセスを対象に、新しい炉内脱硝方法を提案し、その実現のための基礎技術開発を行うものである。本研究で提案する脱硝プロセスは、従来の触媒を用いる排煙処理と全く異なるものである。すなわち、プラズマにより脱硝キラーラジカル（NH/NH₂/N）を生成させ、それを火炎中および排ガス中に吹き込むことにより「ラジカル連鎖反応」を引き起こさせ、高効率脱硝を実現するものである。ラジカル反応における反応速度は、安定分子同士の反応に比較して 10⁷~100 倍（温度：室温~1000）も早く、高効率・低コストの反応プロセスを開発できる可能性が高い。本研究では、この「ラジカル反応」技術を機軸に高効率・低コストの炉内脱硝反応技術の基礎を確立しようとするものである。

2. ラジカルインジェクション脱硝方法

本研究におけるラジカルインジェクション脱硝方法は、全く新しい概念の技術である。NOx 処理技術として現在わが国で主流である選択式触媒脱硝法（SCR）とラジカルインジェクション脱硝方法との違いは明らかなので、ここでは既存または開発中のラジカル反応利用脱硝技術と本技術との違いを述べる。

脱硝になんらかのラジカル反応を利用する NOx 処理技術開発は、わが国を中心として多数の研究が行われており、主なものに電子ビーム法、コロナシャワー法、パルスコロナ法がある。これらの脱硝原理の概念図を Fig.1(a), Fig.1(b)に示す。

コロナシャワー法は、排ガスを脱硝剤とともにコロナ放電管を通過させ、ラジカル反応を起こさせ脱硝反応を促進するものである（Fig.1(a)）。電子ビーム法は、排ガス中に脱硝剤を注入し、その混合ガスに電子ビームを照射することによりラジカル反応を起こさせ脱硝反応を促進するものである（Fig.1(b)）。

これらの方式では、大量の排ガスを処理するために、NOx

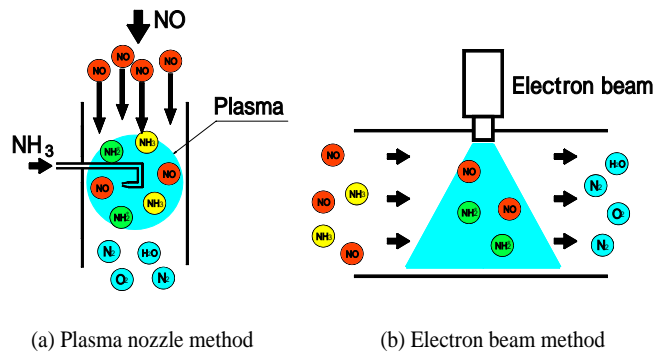


Fig.1 Other technologies for De-NOx

量（g/Nm³）に見合った電力を投入することが必要であり、エネルギー効率（1g あたりの NOx を処理するのに必要な電力：g/kWh）の向上が大きな課題となっている。

一方、本研究で提案するラジカルインジェクション脱硝法は、プラズマ内で脱硝剤をあらかじめラジカル化し、NOx を処理する際にその脱硝ラジカルをインジェクションする方式（Fig.2）であり、電子ビーム法やコロナ法のように大量の排ガス全体を励起する必要がないため、電子ビーム法やコロナ法よりもエネルギー効率が飛躍的に向上する可能性が見込める。

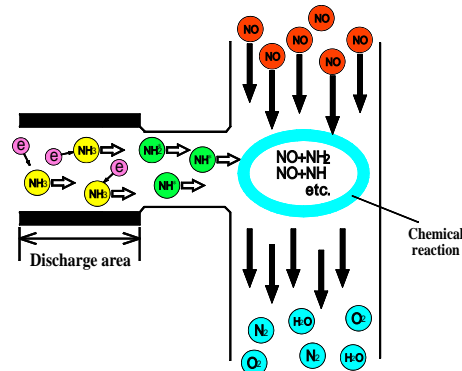


Fig.2 The concept of radical injection De-NOx system

さて、本研究で開発するラジカルインジェクション方式の有効性を SCR 技術と比較してみる。脱硝性能の有効性を比較するには、脱硝エネルギー効率（g/kWh：1kWh 当たり脱硝される NOx 量 g）で比較するのが良い。

Table 1 は、従来技術である SCR 法（脱硝率 80%）と最新 SCR 法（脱硝率 90%）、ラジカルインジェクション法のエネルギー効率を比較した。モデルケースとして、500MW 微粉炭

火力ボイラーを想定した。

従来 SCR 法および最新 SCR 法の脱硝エネルギー効率それぞれ 68 g/kWh、77 g/kWh と試算された。ラジカルインジェクション法は 136 g/kWh と試算され、最新 SCR 法よりも約 1.8 倍もの脱硝エネルギー効率の向上が期待される。

Table 1 Estimation of energy efficiency for De-NOx

項目	単位	従来SCR法	最新SCR法	RI法
石炭使用量	t/h	170	170	170
Eco出口排ガス量	m3N/h	1,300,000	1,300,000	1,300,000
脱硝入口NOx	ppm, O2 6%	200	200	200
脱硝率	%	80	90	95
脱硝出口NOx		40	20	10
NOx排出量	g-NO/h	530,000	530,000	530,000
脱硝されるNOx量	g-NO/h	424,000	477,000	503,500
NH3/NOモル比	-	0.95	0.93	0.97
アンモニア使用量	g-NH3/h	186,076	182,158	189,993
触媒量	m3	500	500	-
アンモニア代	¥/h	18,608	18,216	18,999
触媒代	¥/h	24,971	24,971	-
発電原価	¥/kWh	7.0	7.0	7.0
アンモニア代電力換算	kW	2658	2602	2714
触媒代	kW	3567	3567	0
プラズマ電力	kW	0	0	990
脱硝エネルギー	kW	6226	6170	3704
エネルギー効率	g-NO/kWh	68	77	136

3. 実験装置

ラジカルインジェクション脱硝試験装置の概要を Fig.2 に示す。この装置は、ラジカル生成装置（ラジカルインジェクター）、反応炉、プラズマ電源、ガス供給装置、NO/NOx/O₂、N₂O 測定装置からなり、各々次の役割をもつ。

ラジカル生成装置：ラジカル剤（NH₃/Ar）を誘電体バリア放電による低温プラズマでラジカル化し、反応試験炉内に脱硝に有効なラジカルを吹き込む装置。

電気炉：反応温度の影響を調査するため、電気加熱式のヒーターをもつ。ヒーターに模擬ガスを流し、所定の温度でラジカルインジェクターから脱硝ラジカルを導入し、脱硝反応を起こさせる。

プラズマ電源：高電圧（～40kV）、高周波数（～40kHz）のパルス電圧を印可する電源装置。

ガス供給装置：燃焼排ガス模擬ガスおよびラジカルインジェクターにガスを供給するマスフロー制御つき装置。

NO/NOx/O₂、N₂O 測定装置：脱硝前ガス組成および脱硝後のガス組成を連続測定する。

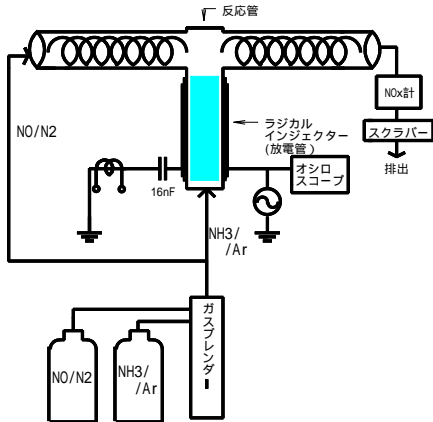


Fig.2 Experiments apparatus for radical injection De-NOx

4. 脱硝反応に有効なラジカル

これまでに行ったアンモニア系のラジカル脱硝反応シミュレーションによる検討により、ラジカル脱硝に最も有効なラジカルは NH₂ であり、Fig.3 に示すような連鎖反応を利用することが最も有効であることを明らかにした。

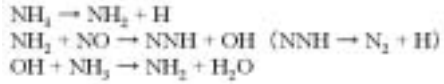
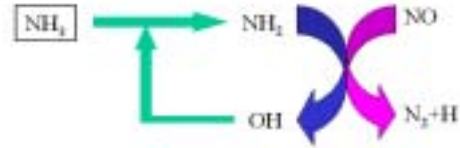


Fig.3 Key reaction for radical De-NOx reaction

5. 実験結果

前年度までの実験より、低温プラズマで NH₃ から NH₂ を生成させるには、できるだけ小さなエネルギーでプラズマを点灯させなければならないことを得ている。すなわち、プラズマ点灯電圧が大きい N₂ ガス（本装置では約 15kV）をキャリアガスとすると、NH₃ はほとんど NH ラジカルあるいは N ラジカルまで分解され、脱硝率や脱硝エネルギー効率は十分ではない。一方、プラズマ点灯電圧が小さい Ar ガス（約 5kV）をキャリアガスとすると、NH₃ は NH₂ を生成しやすくなったと推定され、モル比 2.5 で 99%の脱硝率を得ることができた。

今回は、この性能をさらに向上させるべく、Fig.4 に示すように NH₂ ラジカルの生成方法を改良した。

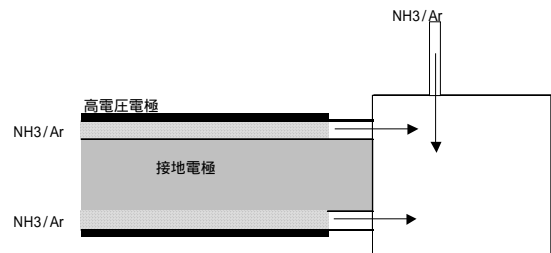


Fig.4 Improved injection method for NH₂ formation.

Fig.4 は、ラジカルインジェクターと反応室の接合部の断面図である。反応室上部より NH₃ ガスを注入し、プラズマ内で多量に発生する NH や N ラジカルと混合する状態を作った。（クロスフローインジェクション）この混合部では、NH や N ラジカルが NH₃ ガスから H を引抜き、脱硝に有効な NH₂ ラジカルを効率良く生成するものと考えた。

Fig.5 は、クロスフローインジェクションの脱硝効果とノーマルフロー（反応室への吹込みなし）の脱硝効果を比較したものである。クロスフローインジェクションの場合、モル比 0.8 で 79.5%の脱硝率が得られ、ノーマルフローに比較して約 8%の脱硝率向上を得ることができた。また、この値はほぼ等モル反応の反応率であり、低温、無触媒でほぼ 100%の脱硝率を達成したことになる。

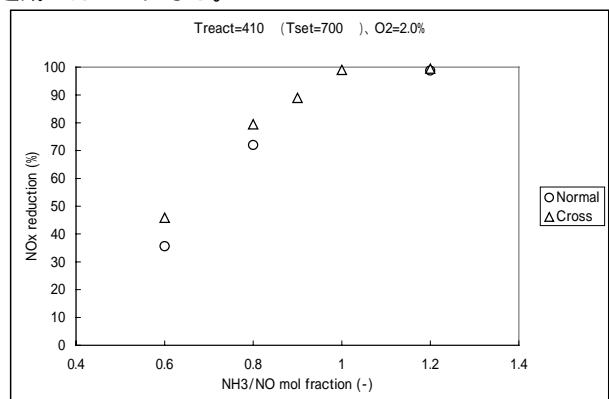


Fig.5 Effects of injection method on NOx reduction.