

303 アンモニアラジカルインジェクション脱硝法における脱硝メカニズム

DeNOx Mechanisms in Ammonia Radical Injection Techniques

○正 神原 信志 (岐阜大) 学 早川 幸男 (岐阜大)
共 三浦 友規 (澤藤電機) 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)

Shinji KAMBARA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.
Yukio HAYAKAWA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.
Tomonori MIURA, Sawafuji Electric Co., Ltd., 3 Nittahayakawa-cho, Ota, Gunma.
Megumi MASUI, Actree Co., Ltd., 375 Hakusan, Ishikawa.
Yutaka MURATA, Actree Co., Ltd., 375 Hakusan, Ishikawa.
Hiroshi MORITOMI, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.

A unique SNCR system by activated ammonia injection using an intermittent dielectric barrier discharge (DBD) has been developed to remove NOx from an incinerator. However, the NOx reduction mechanisms are not elucidated so far. In this paper, chemical species in the activated ammonia was investigated at the DBD reactor exit. Hydrogen was detected as main composition of the activated ammonia. The simulation gas of the activated ammonia (NH_3+H_2) was prepared to be clear the contribution of hydrogen, and the deNOx performance of the simulation gas was examined. It found that hydrogen has the role of enlargement of temperature window in deNOx reaction. DeNOx mechanisms were concerned using elementary reaction analysis based on Miller & Bowman mechanism. It was clear that formation of HNO and NH from hydrogen in the activated ammonia promoted deNOx reaction at low temperature region.

Key Words: SNCR, Ammonia, Plasma, deNOx mechanisms

1. 緒言

近年の環境問題に対する意識の高まりから、中小規模の燃焼設備でも窒素酸化物 (NO_x) の厳しい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。大規模燃焼設備では選択的触媒脱硝法 (SCR) が多く用いられているが、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⁾、中小規模の燃焼炉では高音域での反応時間を十分確保できないため、脱硝率が低下するという問題がある。その課題の解決には、Temperature window を低温側に拡大する技術が必要である。

著者らは、大気圧プラズマで励起したアンモニアガスを燃焼排ガスに吹き込むと (ラジカルインジェクション法と呼ぶ)、Temperature window が低温側に 150–200°C 拡大することを見出した。これまで投入電力や NH_3/NO モル比等、種々の反応パラメータ

ーが脱硝率に及ぼす影響を実験的に検討してきたが⁽²⁾⁽⁴⁾、脱硝反応機構を解明するまでに至っていない。

ラジカルインジェクション法における脱硝反応機構を解明するには、アンモニアが大気圧プラズマによってどのような化学種に転換するのかを定量的に明らかにする必要がある。本論文では、大気圧プラズマでアンモニアを励起した時の安定化学種の組成 (NH_3 , H_2 , N_2) を定量し、脱硝特性と比較することでラジカルインジェクション法における反応機構を考察した。

2. 実験装置および実験方法

Fig.1 に実験装置を示す。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。プラズマリアクターの電気的特性については、過去の論文⁽²⁾に詳細に記してある。

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た。プラズマで励起したアンモニア（励起アンモニアと称する）をプラズマリアクター出口でサンプリングし、光音響ガス分析計（GASERA F10）で NH₃ 濃度を、ガスクロマトグラフ（Agilent 3000A）で H₂, N₂ 濃度を測定した。

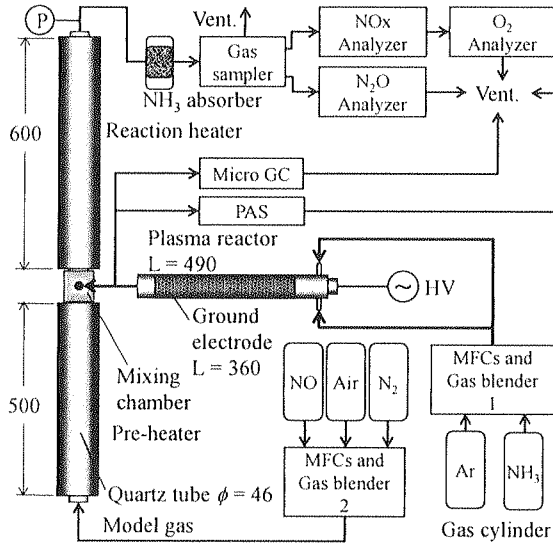


Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

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
DeNOx 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).

一方、モデルガス (NO/O₂/N₂) は内径 46 mm の石英管に供給し、電気ヒーターで 500°C に予熱した。モデルガスと励起アンモニアは混合室で合流した後、長さ 600 mm の石英反応管内に流入する。反応管の温度を 500–800°C に変化させ、反応後のガス組成を

測定し、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。

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、NH₃/Ar 流量, NO/O₂/N₂ 流量, 酸素濃度を一定とし、印加電圧と反応温度を変化させ、脱硝率を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 励起アンモニアの化学組成

Fig.2 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ともなって増加した。NH₃ の結合エンタルピーは 450 kJ·mol⁻¹ であるが、プラズマの電子エネルギーによりそれ以上のエンタルピーが与えられることで NH₃ が分解したと考えられる。印加電圧の増加とガス流量の減少は、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] を増加させるため、NH₃ 分解率が増加したと説明できる。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。

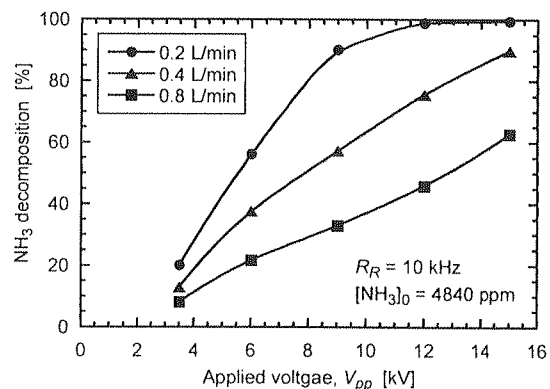


Fig. 2. Variation in NH₃ decomposition as functions of applied voltage and flow rate of NH₃/Ar gas.

Fig.3 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 NH₃, H₂, N₂) を印加電

圧毎に示した図である。印加電圧の増加にともないNH₃は減少するが、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から、0.8～3.8%の未知物質（安定なN_mH_n化合物と考えられる）も存在すると推定される。

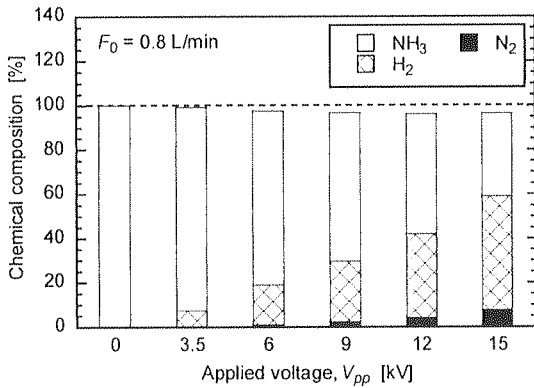


Fig. 3. Gas composition of activated ammonia at the plasma reactor exit at NH₃/Ar flow rate of 0.8 L/min.

3.2 励起アンモニア模擬ガスによる脱硝実験

Fig.3 から、励起アンモニアの組成は主に H₂ と未反応 NH₃ であることが判明した。Lyon ら⁽⁵⁾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⁽⁶⁾は Lyon らと同様の結果を得たうえで、反応温度と NH₃/NO モル比の違いによって、最大脱硝率を得るために最適な H₂/NO モル比が存在することを示した。すなわち、アンモニアラジカルインジェクション脱硝法においては、大気圧プラズマで励起したアンモニアから生成する H₂ が Temperature window の拡大に寄与している可能性が高い。そこで、Fig.3 で得た組成 (NH₃+H₂) をボンベガスを用いて作成し（励起アンモニア模擬ガスとする）、それを Mixing Chamber (Fig.1) に直接吹込んで脱硝実験を行った。

Fig.4 は、励起アンモニアおよび励起アンモニア模擬ガスのインジェクションによる脱硝率の変化を温度 600°C および 700°C について比較した図である。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が、励起アンモニア模擬ガス (NH₃+H₂) を吹込むと脱硝が起こることがわかった。すなわち、Temperature window の拡大には H₂ が寄与していることが明らかとなった。

4. 脱硝メカニズムの検討

励起アンモニアの組成および H₂ の寄与が明らかとなったため、素反応シミュレーションにより励起アンモニアインジェクション法における脱硝機構を検討した。素反応式は Miller & Bowman⁽⁷⁾の NO_x 生成還元メカニズムを用い、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)を仮定し、初期条件として N₂, O₂, NH₃, H₂, 化学種の濃度を与えた。

Fig.5 は、脱硝反応への H₂ の寄与をシミュレーション結果をもとにまとめた図である。H₂ が存在すると、HNO → NH の生成経路が新たに生じ、NH による NO の還元反応が Temperature window の拡大につながっていることが推察された。

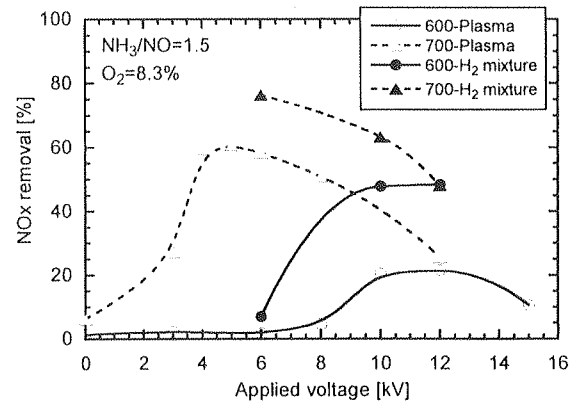


Fig.4. Comparison of deNOx characteristics between activated ammonia injection and its simulated gas injection.

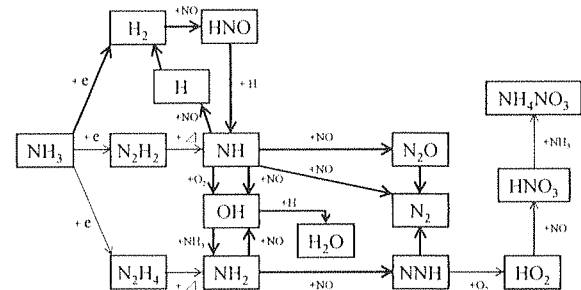


Fig.5. Comparison between elemental reaction analysis and experimental results.

参考文献

- 1) Lyon R.K., US. Patent 3900554, 1975.
- 2) Nishida, M., Yukimura, K., Kambara S., Maruyama, T., *Japan Journal Applied Physics*, Vol. 40, No. 2B Part I (2001) pp.1114-1117.
- 3) Kambara, S., Kumano, Y., Moritomi, H., Nagao, I., Yamamoto, K., Yukimura, K., Maruyama, T., *Japan Journal Applied Physics*, Vol. 44, No. 3 Part I (2005) pp.1427-1430.
- 4) Kambara, S., Kumano, Y., Yukimura, K., *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 16, No. 3 (2009) pp.778-784.
- 5) Lyon, R. K., Hardy, J. E., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 25, No. 1 (1986) pp. 19-24.
- 6) Muzio L. J., Arand J. K., Teixeira D. P., *16th Symposium (International) on Combustion* (1976) pp. 199-208.
- 7) Miller JA, Bowman CT., *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 15 (1989) pp.:287-338.