

PJ301

172 nm 光脱硝反応におけるメタンの効果

Effect of methane on deNO_x by photochemical reaction using 172 nm wavelength

○学 倉橋 宏明^{*1}, 正 早川 幸男^{*1}
正 神原 信志^{*1}

Hiroaki KURAHASHI^{*1}, Yukio HAYAKAWA^{*1},
Shinji KAMBARA^{*1}

^{*1} 岐阜大学 Gifu University

DeNO_x by photochemical reaction using 172 nm vacuum ultraviolet is available for NO/H₂O/O₂ gas mixture at room temperature. In order to efficiently remove nitric oxide from combustion exhaust gas at low temperature, the effect of methane addition as a deNO_x agent on NO removal rate was investigated at room temperature. The model flue gas contains the NO concentration of 600 ppm, the O₂ concentration of 8.0 %, and the water concentration of 7.0 %. The methane concentration and/or gas residence time were varied in the experiments. The NO removal rate was 66.3 % without additive of methane. When methane of 2000 ppm was added to the model flue gas, the NO removal rate was slightly improved to 70.3 % at short gas residence time of 2 s. At long gas residence time of 4 s, methane had no effect on deNO_x.

Key Words : DeNO_x, SNCR, Photochemical reaction, Excimer lamp, Vacuum ultraviolet

1. 結 言

災害・防災の観点での電源ニーズの高まりを背景に、ガスコージェネレーションシステムは公共施設や病院、大型ショッピングモールなどで導入例が増加している。ガス発電ではガスタービンやガスエンジンが使用されるが、燃焼に伴って発生する排ガス中には、窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x) やばいじん (燃焼灰) 等の様々な環境汚染物質が含まれている。NO_xは酸性雨や光化学スモッグの原因物質となるため、NO_x排出に対する規制は近年強化されてきている⁽¹⁾。

NO_x低減技術としては燃焼改善による方法と選択的触媒還元脱硝法 (SCR) や選択無触媒還元脱硝 (SNCR) 等の排煙脱硝技術の大きく2つに分けられる。近年の厳しい規制値⁽²⁾に対応するためには燃焼改善だけでは限界があり、SCRやSNCR等の排煙脱硝技術を適用する必要がある⁽³⁾。

現在主に使用されているSCRは、燃焼排気ガス中にアンモニアまたは尿素を還元剤として吹き込み、脱硝触媒上でNO_xを選択的に反応させ、窒素と水に分解する脱硝方法である。SCR触媒は、一般に300–400℃程度では高い脱硝率を得ることができるが、その温度を下回ると脱硝率は大幅に低下してしまうという課題がある。また、高い脱硝率を得るために還元剤を過剰に吹き込むと、未反応 (リーク) アンモニアが排出される問題もある⁽⁴⁾。また、ガスコージェネレーションシステムの立地場所によってはアンモニアや尿素の貯蔵が困難な場合も考えられるため、脱硝剤を使用しない脱硝法の開発、あるいはガス発電の原料であるメタンを脱硝剤とする脱硝法の開発が求められる。メタンはSNCRにおいて脱硝剤として機能する (最適脱硝温度を下げることに寄与する) ことはよく知られている⁽⁵⁾。

我々はこれまで、波長172 nmの真空紫外線を模擬排ガス (NO/O₂/H₂O) に照射すると、常温・無触媒・無脱硝剤で97%もの高脱硝率が得られることを見出ししている⁽⁶⁾。(この脱硝法を光脱硝法と呼ぶことにする。) 本研究では、光脱硝法にメタンを添加した時の効果を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法および実験条件

実験装置の概略図を図1に示す。本実験装置は、モデルガス供給部 (NO, O₂, Ar, Air, CH₄)、ガス加湿器、VUV (波長 172 nm) 照射部 (光化学反応器)、連続ガス分析装置 (NO_x 計, CH₄ 計, CO/CO₂ 計) で構成されている。実験条件に関しては小型および大型光脱硝装置使用時について表1, 表2に記した。各ガスの流量はマスフローコントローラ (MFC) で制御し、加湿条件の場合は加湿した後、光化学反応器に導入した。模擬排ガス中の湿度 (%) は、加湿器を通過した段階で飽和水蒸気圧に達していると仮定して、Tetens の式より飽和水蒸気圧を算出し、以下に示す式 (1) により算出した。

$$\text{Humidity(abs) [\%]} = \frac{\text{加湿器水温における飽和蒸気圧 [kPa]} \times 100}{\text{ガス全圧 [kPa]}} \quad (1)$$

光化学反応器の概略図を図2, 図3に示す。光化学反応器はXeガス封入誘電体バリア放電型エキシマランプ (ウシオ電機製) をステンレス鋼製円筒形カバーの中心軸に配置した。短尺エキシマランプは、波長172 nm, ランプ出力26 mW/cm², ランプ外径40 mm, カバーの内径および長さはそれぞれ60 mmおよび110 mmである。長尺エキシマランプは、波長172 nm, ランプ出力31 mW/cm², ランプ外径20 mm, カバーの内径および長さはそれぞれ43 mmおよび840 mmである。光化学反応器内に導入されたガスは、ランプ表面とカバー内壁の間の流路を通るまでの間にVUVが照射される。反応前後のガス組成は各ガス分析計で測定した。

また、脱硝率 (NO removal %) は、エキシマランプ点灯前後のNO濃度をそれぞれ初期NO濃度 ([NO]_{in}), 脱硝後NO濃度 ([NO]_{out}) とし、以下の式 (2) を用いて算出した。

$$\text{NO removal [\%]} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

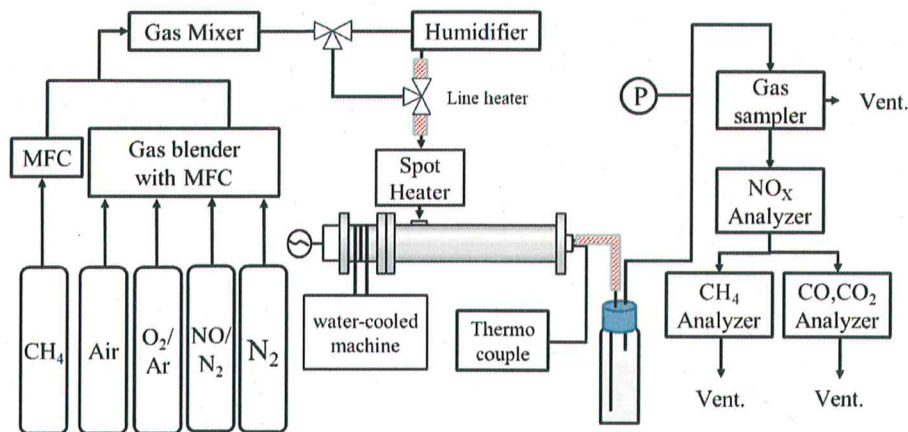


Fig. 1 Experimental setup for photo denitrification by VUV photochemical reactor.

Table 1 Experimental conditions by small photochemical reactor. Table 2 Experimental conditions by large photochemical reactor.

	Residence time [s]	2.0 — 5.0
	Flow rate (F _R) [L/min]	2.1 — 5.2
Model gas	NO conc. [ppm]	600
	O ₂ conc. [%]	8.0
	Humidity (H _d) [%]	0 / 7.0
	CH ₄ conc. [ppm]	0 / 1000 / 2000
Gas temperature [°C]		100

	Residence time [s]	6.0 — 9.0
	Flow rate (F _R) [L/min]	6.4 — 9.6
Model gas	NO conc. [ppm]	600
	O ₂ conc. [%]	8.0
	Humidity (H _d) [%]	0 / 7.0
	CH ₄ conc. [ppm]	0 / 1000 / 2000
Gas temperature [°C]		150

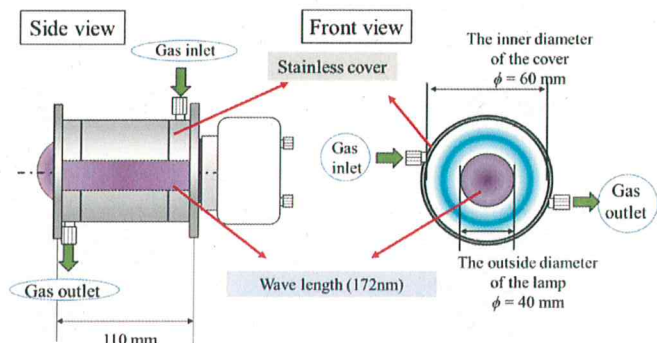


Fig. 2 The outline of small VUV photochemical reactor.

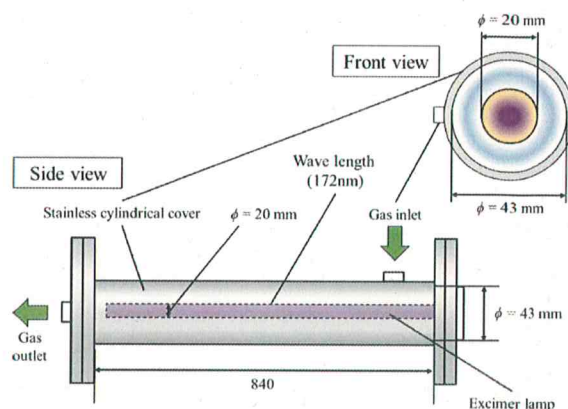


Fig. 3 The outline of large VUV photochemical reactor.

3. 実験結果および考察

3.1 メタン濃度および水分有無が光脱硝率に及ぼす影響

図4は、図2に示した小型光脱硝装置を用いた時の光脱硝率に及ぼすメタン濃度と水分有無の影響である。この場合、ガス滞留時間は最大5 s程度である。図5は図3に示した大型光脱硝装置を用いた時の結果であり、ガス滞留時間は最大9 s程度である。

水分なしの場合 ($H_d = 0\%$)、図4 (小型装置) ではメタンを添加しても脱硝率の変化は見られなかった。しかし、図5 (大型装置) ではメタンを添加すると脱硝率は5-12 %程度向上した。ただし、この時の脱硝率は10-20 %程度と低かった。

水分がある場合 ($H_d = 7\%$) では、図4 (小型装置) ではメタンを添加すると3-5 %程度脱硝率は向上し、滞留時間6 sでは脱硝率は92 %に達した。特にガス滞留時間が短い時 (2 s), $CH_4 = 2000$ ppmの添加で5 %の脱硝率向上が確認できた。しかし、図4においてガス滞留時間が長くなると (5 s), 脱硝率の変化はほとんどなくなった。ガス滞留時間が長い場合 (図5), やはりメタン添加の効果は見られなかった。

これより、光脱硝反応ではガス滞留時間が4 s程度まではメタンは数%の脱硝率向上に寄与するが、ガス滞留時間が長い条件では脱硝剤としての機能はないと評価できる。

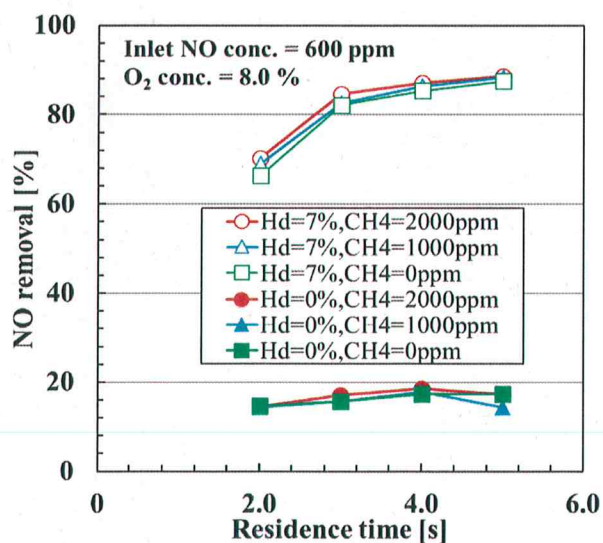


Fig. 4 Effect of residence time on NO removal by small photochemical reactor.

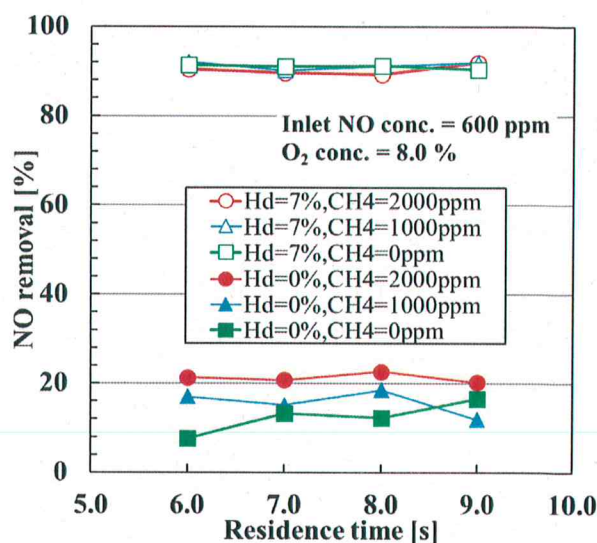
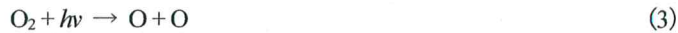


Fig. 5 Effect of residence time on NO removal by large photochemical reactor.

3・2 メタン添加の光脱硝反応メカニズム

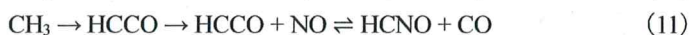
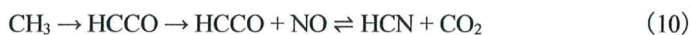
光反応における CH₄ 添加による脱硝メカニズムは次のように考えられる。まず光反応 (+*hν*) で O₂ から O が、H₂O から OH と H が生成する。



次に、これらの活性種と CH₄ の反応または CH₄ 光分解反応により、主に CH₃ を生成する。



続いて、式 (9) の CH₃ と NO が反応して HCN を生じて NO が消滅する反応、式 (10) の CH₃ から逐次的に生じた HCCO と NO が反応し HCN、CO₂ を生じて NO が消滅する反応および式 (11) の HCNO、CO を生じて NO が消滅する反応が起きていると考えられる。



以上のことから、CH₄ 添加による NO 消滅反応の最終生成物は HCN、CO、CO₂ であり、これらの濃度によりメタンの光脱硝反応への寄与度を評価できると考えられる。

4. 結 語

光脱硝反応に及ぼすメタン添加の影響を調べるために、CH₄/O₂/H₂O/NO 混合ガスを用いて光脱硝実験を行った。脱硝率は、O₂/H₂O/NO 混合ガスでは 90 % 程度であり、2000 ppm のメタンを添加することで最大 4 % 脱硝率が向上した。メタン添加の効果は、ガス滞留時間が短いほど大きいことが分かった。また、CH₄、O₂、H₂O の光分解で生じる CH₃、O、H、OH によって脱硝反応が起こること、CH₄ の脱硝への寄与は最終生成物である CO 濃度および HCN 濃度で評価できることが判明した。

文 献

- (1) 玉置元則, 平木隆年, “環境大気概説 (改訂版) 「大気中ならびに発生源における窒素酸化物の測定法とその問題点—精度の確保と妨害物の除去— (第 1 回)」”, 環境技術研究協会, pp. 236-244.
- (2) 環境省, 窒素酸化物削減に関する技術リスト (2010).
- (3) 野口嘉一, “火力発電所における NO_x 低減技術”, 燃料協会誌, 燃料協会, (1989), pp. 84-91.
- (4) 平田宏一, “「SCR」・「DPF」”, 日本マリンエンジニアリング学会誌, Vol. 46, NO. 6 (2011), p. 130.
- (5) Ting Yao et al. “Experimental characterization of enhanced SNCR process with carbonaceous gas additives”, *Chemosphere*, Vol. 77 (2017), pp. 149-156.
- (6) 若園智仁, “HNO₃ production and NO oxidation by vacuum ultraviolet irradiation”, 岐阜大学学位論文 (2018).