

JAERI-M
89-177

オゾン—アンモニア添加による
石炭燃焼排煙中の窒素酸化物、硫黄酸化物除去

1989年11月

南波 秀樹・鈴木 伸武・徳永 興公

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

オゾン-アンモニア添加による
石炭燃焼排煙中の窒素酸化物，硫黄酸化物除去

日本原子力研究所高崎研究所研究部
南波 秀樹・鈴木 伸武⁺・徳永 興公

(1989年10月9日受理)

オゾンとアンモニアを添加することにより，石炭燃焼模擬排煙（NO：510ppm，SO₂：1030ppm，H₂O：8%，O₂：15%，N₂：77%）中のNO_xとSO₂は非常に効果的に除去できることが分った。70°Cで，940ppmのオゾンと3400ppmのアンモニアを添加した時のNO_xとSO₂の除去率は，それぞれ87%，84%にまで達した。本処理法による主生成物は，赤外吸収測定により，硫酸アンモニウムならびに硝酸アンモニウムであることが分った。本方法による脱硝ならびに脱硫の詳細な反応機構について述べる。

Removal of SO_x and NO_x in Coal-Fired Flue Gas
by the addition of Ozone and Ammonia

Hideki NAMBA, Nobutake SUZUKI⁺ and Okihiro TOKUNAGA

Department of Research
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-Ken

(Received October 9, 1989)

The addition of ozone and ammonia removed NO_x and SO_2 very effectively from simulated coal-fired flue gas which consists of NO (510 ppm), SO_2 (1030 ppm), H_2O (8%), O_2 (15%), and N_2 (77%). The degree of NO_x removal and SO_2 removal was 87% and 84% respectively at 70°C by adding 940 ppm O_3 and 3400 ppm NH_3 . The main components of produced solid materials were identified to be NH_4NO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ by infrared absorption spectroscopy. The detailed reaction mechanisms of NO_x and SO_2 removals are discussed.

Keywords; Environmental preservation, Flue Gas Treatment, Coal-Fired Flue gas, NO_x , SO_x , NO , NO_2 , SO_2 , O_3 , NH_3 , NO_x Removal, SO_x Removal, Reaction Mechanism, Rate Constants, Ammonium Nitrate, Ammonium Sulfate

⁺ Osaka Laboratory for Radiation Chemistry

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	2
2.1 試料ガス	2
2.2 実験装置	2
2.3 分析方法	3
2.3.1 試料ガスの機器分析	3
2.3.2 生成物の同定	3
3. 結果ならびに考察	4
3.1 アンモニア無添加時の脱硝・脱硫	4
3.1.1 脱硝の反応機構	4
3.1.2 脱硫の反応機構	6
3.2 アンモニア添加時の脱硝・脱硫	7
3.2.1 生成物	7
3.2.2 脱硝の反応機構	7
3.2.3 脱硫の反応機構	8
3.2.4 脱硝・脱硫におよぼすアンモニア濃度の効果	10
4. あとがき	11
謝辞	11
参考文献	12

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Sampl Gas	2
2.2 Experimental Apparatus	2
2.3 Analytical Methods	3
2.3.1 Instrumental Analysis	3
2.3.2 Product Analysis	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Removal of NO _x and SO _x without ammonia addition	4
3.1.1 Reaction Mechanism of NO _x Removal	4
3.1.2 Reaction Mechanism of SO _x Removal	6
3.2 Removal of NO _x and SO _x with ammonia addition	7
3.2.1 Byproduct	7
3.2.2 Reaction Mechanism of NO _x Removal	7
3.2.3 Reaction Mechanism of SO _x Removal	8
3.2.4 The Effect of ammonia concentration on NO _x and SO _x Removals	10
4. Summary	11
Acknowledgement	11
References	12

1. は じ め に

近年、石炭石油等の化石燃料の使用の増大に伴い、酸性雨による森林・湖沼の被害が北部ヨーロッパ、米国・カナダの東部国境地帯、中国など世界的規模で発生している。また、ヨーロッパでは土壌の酸性化による穀物への被害、酸性ミストによる文化財への被害等も重要な問題となっている。これらの被害は、化石燃料の燃焼排煙中に含まれる二酸化硫黄 (SO_2) ならびに一酸化窒素 (NO) 等の硫黄酸化物 (SO_x)、窒素酸化物 (NO_x) が主な原因であるといわれており、これらの大気汚染公害は、地球環境を守るという立場から、先進国首脳会議等でもとりあげられるなど、世界的にも強い関心を集めている。

原研では昭和47年以来、重油燃焼排煙、鉄鋳焼結炉排煙を対象として、電子線を用いた排煙処理の研究を行ってきており、その中で開発されたアンモニア添加法¹⁾、①同時脱硫・脱硝ができる、②乾式法である、③副生成物が肥料として利用可能である、等のすぐれた特長を有する排煙処理法であることを明らかにした。このため、この技術を石炭燃焼排煙に適用すべく、現在世界各国で盛んに研究開発が行われている²⁾。原研でも反応機構の解明を主目的として、小型の流通装置を用いた研究を精力的に行っている³⁾。

アンモニア添加電子線照射法は、経済的にも既存の脱硫・脱硝法と競争しうることが報告されているが、原研ではより効率的な脱硫・脱硝の実現と、より高温度での処理を目的として、通常アンモニア添加法から離れた、いくつかの新しい処理技術の開発を試みてきた。その1つが粉体添加法⁴⁾であり、そして他の方法が本論で述べるオゾン・アンモニア添加法である。

これまでの電子線照射を用いた一連の排煙処理の研究の中で、副生物を生ずる脱硝の主反応は、電子線照射によって生じたラジカルによる酸化反応であることが明らかになっている。本研究は、これらの電子線による酸化反応を、オゾンによる酸化反応にとって代らせることによって、より効率的な脱硝を行うことを目的として行ったものである。

オゾンは優れた酸化剤であり、また、近年は廃水処理等で大量のオゾンが使われるようになってきたため、オゾンナイザーの高効率化に伴い、その製造コストも安くなってきている⁵⁾。これまでにも、オゾンを添加して脱硝を行うという研究はいくつか報告されている⁶⁾。しかしながら、それらはいずれも低温で処理を行っており、本研究のように比較的高温での脱硝を目的とした研究は皆無である。脱硫に関しては、本研究のスタート段階では大きな期待をもっていなかったが、後に述べるように、本方法は脱硫にも効果があることが分った。以下、本論では、新しい乾式同時脱硫・脱硝法としてのオゾン・アンモニア添加法の有効性を明らかにするとともに、本方法における脱硫・脱硝反応とその反応機構を明らかにする。本研究で得られた知見は、電子線処理における脱硫・脱硝のメカニズムを解明するうえでも、大きく貢献するであろう。

2. 実 験

2.1 試料ガス

本実験に用いたガス（3% NO + 97% N₂, 3% SO₂ + 97% N₂, 3% NH₃ + 97% N₂, N₂, O₂）は、全て純度が各々99.9%以上のものを用いた。添加する水（H₂O）は蒸留水を用いた。上記のガスを以下で述べるように、ガス混合室で混合し、さらに第1反応器でオゾン（O₃）を含む酸素と混合して、以下の組成の試料ガス（石炭燃焼模擬排煙）とし、実験に用いた。

A. アンモニア無添加時

SO₂ (1030 ppm), NO (510 ppm), H₂O (8%), O₂ (15%), N₂ (77%)

本研究では、後に述べるようにオゾンで処理した後に、アンモニアを添加している。このアンモニアは上で述べたように、97%の窒素を含んでいるため、この試料ガス（石炭燃焼模擬排煙）は添加したアンモニアによって希釈され、その濃度が変化する。アンモニア添加の実験において、主として用いたアンモニア濃度（3400 ppm）の場合、そのガス組成は以下のようになる。

B. アンモニア添加時

SO₂ (930 ppm), NO (460 ppm), H₂O (7.2%), O₂ (13.5%), N₂ (79.2%), NH₃ (3400 ppm)

2.2 実験装置

実験は、Fig.1に示すようなフローの実験装置を用いて行った。ガス混合室、第1反応容器、第2反応容器、パイプ類は全てステンレス製で、70°Cに設定してある。3% NO + 97% N₂, 3% SO₂ + 97% N₂, 3% NH₃ + 97% N₂, N₂およびO₂ガスは、圧力ならびにガス流量を調整した後、ガス混合室へ供給した。ガス混合室の内容積は約0.3 ℓで、その内部には、ガスの混合を容易にするための邪魔板を設けてある。H₂Oはマイクロフィーダーを用いて供給し、ガス混合室で混合した。O₃はオゾン発生器から酸素を用いて発生させ、ガス混合室で作られた試料ガスと、第1反応容器内で混合する。アンモニアを用いた実験では、さらにこの後、内容積約1 ℓの第2反応容器の直前にアンモニアと混合する。これらの反応容器を通過した後のガス中のNO濃度、NO₂濃度、NO_x (NO + NO₂)濃度、SO₂濃度ならびにO₃濃度を、以下の2.3で述べる方法でそれぞれ測定した。また、生成物の一部は赤外吸収スペクトルを用いて同定するとともに、以下で述べる化学分析を行った。

20°Cでの試料ガスの全流量は、アンモニア無添加時とアンモニア添加時で、それぞれ25.9 ℓ / min, ならびに28.8 ℓ / minであった。

2.3 分析方法

2.3.1 試料ガスの機器分析

(1) NO, NO₂, NO_x濃度測定

試料ガス中のNO, NO₂, ならびにNO_x濃度の測定は, 試料ガスを1ℓ/minの速度で吸引し, 除湿器, フィルターを通過させた後, 化学発光式NO/NO_x測定器(島津製作所製CLM-201型)を用いて行った。NO_xは炭素系触媒を用いて380℃の温度でNOに変換した後, そのNO濃度を測定した。NO₂濃度は, 同時に測定したNO_x濃度とNO濃度の差から求めた。

(2) SO₂濃度測定

試料ガス中のSO₂濃度測定は, 試料ガスを1ℓ/minで吸引し, 120℃のステンレス焼結フィルターを通した後, リン酸を捕集剤とする80℃のアンモニアスクラバーならびに除湿器を通過した後, 赤外吸収型SO₂測定器(島津製作所製IRA-106型)を用いて測定した。

(3) O₃濃度測定

試料ガス中のO₃濃度は, 試料ガスを1ℓ/minで吸引し, 除湿器, フィルターを通過させた後, 紫外吸収型O₃測定器(東京工業製TUV-1110型)を用いて測定した。

2.3.2 生成物の同定

(1) 赤外吸収測定

得られた生成物の一部を粉碎し, KBrと混合した後, 通常の方法で錠剤に成形し, 赤外分光光度計(日本分光製A-302型)を用いて吸光度測定を行った。

(2) 化学分析

得られた生成物の一部をとり, 水に溶解して試料とした。この試料溶液中に含まれる硫酸根(SO₄²⁻)の量は, 塩化バリウムを用いて, 比濁法(JIS K0103)により測定した。また, 試料溶液中の硝酸根(NO₃⁻)の量を, フェノールジスルホン酸を用いるPDS法(JIS K0104)で測定した。さらに, アンモニア(NH₄⁺)の量をネスラー吸光光度法で測定した。

3. 結果ならびに考察

3.1 アンモニア無添加時の脱硝・脱硫

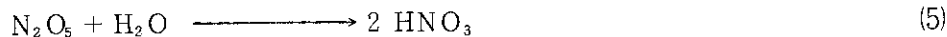
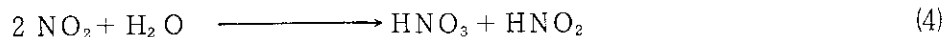
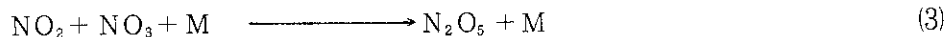
3.1.1 脱硝の反応機構

Fig.2 に、脱硝におよぼすオゾン濃度依存性を示す。添加オゾン濃度が増大するに伴い、NO 濃度が減少し、NO₂ 濃度が増大することが分る。このことは、O₃によるNOのNO₂への酸化反応が起こっていることを示している。



また、このNOの減衰の傾きはNO₂の生成の傾きよりも大きいことから、ここで生成するNO₂はさらに反応し、ガス中から除去されていることが分る。図から明らかなように、850ppmのオゾン濃度ではNOは完全に除去され、1030ppmではNO₂も完全に除去されている。

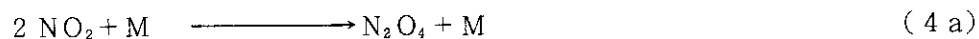
さて、低温（室温）では以下の様な反応が起こりうることが報告されている⁹⁾。



しかしながら、本実験のような比較的高い温度（70℃）においてもこれらの反応が起こりうるかは明らかでない。それ故、現在得られている最新の速度定数の値を用いて、この点を検証してみる。ここで計算に用いた速度定数の値はTable 1 に示してある。

最初におこる反応であり、そして最も重要な反応は(1)である。その速度定数 k_1 は $3.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積もられる。

ここで、反応(4)の反応経路を検討してみる。(4)の反応は、実は次のような2段階の反応で成立しているとみなすべきである。



ここで、これらの2つの反応速度定数はそれぞれ、 $k_{4a} = 5.8 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $k_{4b} = 1.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。反応(4 a)は3体反応であり、その2体換算の速度定数は $1.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積もられる（Table 1 参照）。この反応速度はかなり速く、650ppmのO₃濃度でのNOならびにNO₂の濃度（[NO] = 50ppm, [NO₂] = 170ppm）領域では、反応(1)を凌ぐほどである。しかしながら、この反応には逆反応(4 c)が存在する。



実は、この反応速度は(4 a)よりもさらに速い ($3.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。反応(4 b)と(4 c)は競争反応であり、そのbranching ratioは容易に計算できる。第3体としてのMの構成分子による効率の差を無視すれば、 H_2O の濃度は8%だから、反応(4 b)と(4 c)の速度の比は $v_{4b}/v_{4c} = 1.83 \times 10^{-16} \times 0.08 / 3.04 \times 10^{-14}$ すなわち 4.8×10^{-4} となる。以上の議論より明らかかな様に、この反応経路においては、(4 b)の反応、すなわち N_2O_4 が H_2O と反応して、 HNO_3 と HNO_2 が生成する反応が律速段階である。

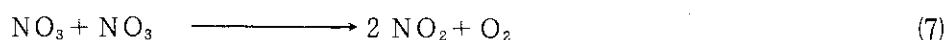
NO_2 の O_3 による酸化が支配的でない領域、あるいは無視できる領域 ($[\text{O}_3] < 600 \text{ ppm}$) では、 N_2O_4 の濃度と NO_2 の濃度に関して、簡単な関係が成立つ。

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 1.9 \times 10^{-20} \times [\text{NO}_2]^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1}$$

反応(4 b)が律速段階であることから、この反応によって生じる HNO_3 ならびに HNO_2 の濃度は、この N_2O_4 の濃度と比例関係にあると考えられる。

次に N_2O_5 経由の反応経路を考えよう。Table 1から明らかのように、 NO_2 の O_3 による酸化反応(2)の速度定数は、反応(1)に比べてかなり小さな値 ($k_2 = 9.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)となる。反応(2)と反応(1)の反応速度の比 (k_2/k_1)は 2.9×10^{-3} となる。これは、 NO_2 と NO との濃度比がこれよりも大きくなったときに初めて、この反応(2)が主反応となりうることを意味している。反応(3)のプロセスは3体反応であるがその速度定数は、 $k_3 = 2.1 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積もられる。第3体Mの濃度として $2.69 \times 10^{19} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ の値を用い、3体としての効率を1とすれば、2体換算速度定数は $5.7 \times 10^{-11} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ と見積もられる。これはかなり早い反応であるといえる。

この反応(3)との競争反応として次の2つの反応が存在しうる。

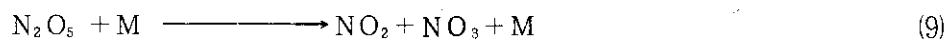


しかし、これらの反応の速度定数は、それぞれ $2.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ならびに $1.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と遅く、(3)の反応が支配的に起こっていると予想される。 NO_3 の他の反応としては、反応(8)が重要である。



この速度定数は、 $k_8 = 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積もられ、明らかに反応(3)と競争する。これらの結果から、 NO の濃度が高い時には、生成物は大部分 NO_2 (その一部は N_2O_4 となっている)となっているが、 NO の濃度が小さくなると、(2)の反応を経由して NO_3 の濃度が増大し、さらに(3)の反応を経由して N_2O_5 が生成してくることになる。

しかしながら、ここで生成した N_2O_5 が、最終的に生成物(硝酸)となって安定する反応(5)の速度定数は、 $k_5 = 3.1 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ とかなり遅い。この反応と競争する反応として、生成反応(3)の逆反応(9)が存在する。



この速度定数は、 $k_6 = 1.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積もられ、この k_5 と k_6 の値から予想される N_2O_5 からの硝酸(HNO_3)生成反応への、branching ratioは 2.3×10^{-5} となる。 N_2O_4 の場合と同様に、 N_2O_5 の場合も水と反応して硝酸を生成する過程が律速段階となる。

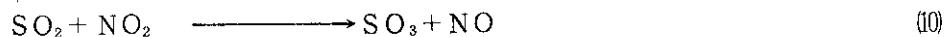
以上の結果をまとめて、反応のプロセスを図示するとFig.3のようになる。最初のNOの酸化反応は(1)の反応でおこり、ここで NO_2 が生ずる。ここで生成した NO_2 は O_3 と反応し、 NO_3 を生成する(2)。一部の NO_2 は他の NO_2 と共に N_2O_4 を作る(4a)。この比率は O_3 と NO_3 の濃度比に依存する。ここで生成した N_2O_4 の一部は、 H_2O と反応して硝酸ならびに亜硝酸を生ずる(4b)が、大部分の N_2O_4 はまた NO_2 にもどる(4a)。すなわち、 $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の間で平衡が成立っている。一方、 NO_2 から生じた NO_3 はNOと反応して NO_2 を生成するが、NOの濃度が下がり、 NO_2 の濃度が増大すると N_2O_5 を生成する。この N_2O_5 の一部は H_2O と反応して、硝酸を生ずる(5)が、大部分の N_2O_5 はまた NO_2 と NO_3 にもどる(9)。すなわち、ここでも $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5$ の形で平衡が成立っている。

この2つの反応経路(N_2O_4 経路と N_2O_5 経路)はともに起こり得るプロセスであるが、どちらが支配的であるかは、添加した O_3 の濃度に依存する。すなわち、高い濃度の NO_2 が検出される O_3 濃度の領域(600ppm)では N_2O_4 経路の反応が支配的となり、完全脱硝のおこなわれるような高い O_3 濃度の領域では N_2O_5 経路の反応が支配的となることが予想される。このような高温での N_2O_5 経路の反応は、電子線照射の場合にはほとんど起こりえない反応である。

Fig.4に添加した O_3 濃度に対するリーク O_3 の濃度を示す。参考として、Fig.2にのせたNOと NO_2 の O_3 濃度依存性をあわせて示す。この図から明らかなように、NOならびに NO_2 が完全に除去された1030ppm以上の添加 O_3 濃度の領域で、ガス中にリーク O_3 が生成してくることが観測される。このことは、 O_3 の消費されるプロセスが、上記(1)ならびに(2)の反応で起こっていることを示しており、NOの初期濃度(510ppm)に対して、完全脱硝に必要な O_3 の量が約2倍であることもこれらの反応機構を裏付けている。

3.1.2 脱硫の反応機構

Fig.5に添加した O_3 の濃度に対する、 SO_2 の濃度の依存性を示す。比較のために、同一条件下での NO_2 ならびに NO_x の濃度も示す。図から明らかなように、 NO_2 の濃度の増大と SO_2 の濃度の減少とは対応関係があることが分る。すなわち、 NO_2 濃度の増大に伴って、 SO_2 が減少する以下のような反応に対応する反応が、系内で起きている可能性を示唆している。



しかしながら、この反応自体の反応速度定数はかなり小さいことが知られている。

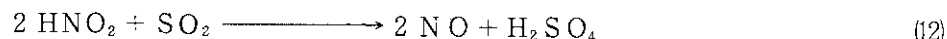
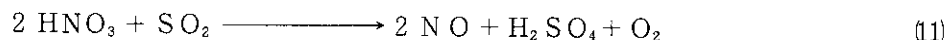
$$k_{10} = 8.8 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

この SO_2 の奇妙な O_3 濃度依存性に関しては、ここではいくつかの可能性を指摘するにとどめる。前項で見てきたように、 NO_2 の O_3 による酸化が支配的でない、いいかえると無視できるオゾン濃度領域($[\text{O}_3] < 600 \text{ ppm}$)では、 N_2O_4 の濃度 NO_2 の濃度に関して、簡単な関係が成立った。

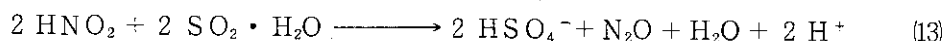
$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 1.9 \times 10^{-20} \times [\text{NO}_2]^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1}$$

反応(4b)によって生じる HNO_3 ならびに HNO_2 の濃度は、この N_2O_4 の濃度と比例関係にあると考えられることから、この NO_2 濃度依存性は、 N_2O_4 、 HNO_3 ならびに HNO_2 と相関関係を持つ。

西独のカールスルーエの研究グループ⁷⁾は、電子線による排煙処理の研究に関連し、 HNO_3 と SO_2 との以下のような反応が、石炭燃焼排煙中でおこりうることを指摘している。



また、イタリアの研究グループ⁸⁾は以下のような反応を提案している。

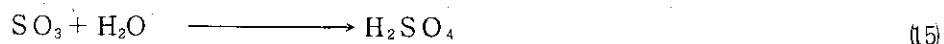


反応(5)が支配的となると考えられる高い O_3 濃度の領域では、 SO_2 濃度はまた増大することから、(11)の反応よりも(12)あるいは(13)の反応の方が支配的であると考えられる。これらのいずれのメカニズムでも、本研究で見出された SO_2 の O_3 濃度依存性を説明することができるであろう。

最後に、本研究で得られた実験事実として、 O_3 による SO_2 の直接酸化の反応速度は遅いということを示唆しておく。



SO_3 と H_2O が反応して硫酸ミストを生成する反応(15)は非常に速いことが知られており⁷⁾、この(14)の反応が起こりうれば、脱硫はもっと速やかにおこることが期待されるからである。



$$k_{15} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.2 アンモニア添加時の脱硝・脱硫

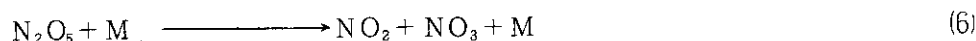
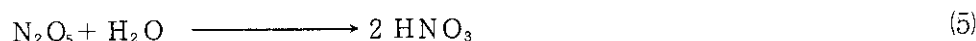
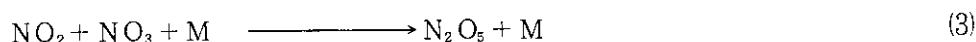
3.2.1 生成物

オゾンを追加した石炭燃焼模擬排煙にアンモニアを追加した場合、ガス中に大量の白色生成物が生じることが観測された。この生成物の一部を採取し、赤外分光光度計を用いて、吸収スペクトルを測定した結果をFig. 6の実線で示す。同じく硫酸アンモニウムと硝酸アンモニウムの混合物を同一条件下で測定した結果を破線で示す。図から明らかなように、これらは非常によく一致しており、オゾン-アンモニア添加によって生ずる生成物が、硝酸アンモニウムと硫酸アンモニウムであることを示している。生成物の化学分析の結果もこの事実をうらづけている。

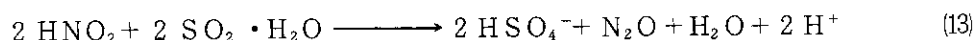
3.2.2 脱硝の反応機構

Fig. 7に、3400ppmのアンモニアを追加した時の脱硝におよぼすオゾン濃度依存性を示す。

また、この時の、リークオゾンの濃度もあわせて同図に示す。940ppmのオゾン添加の時の脱硝率は、87%であった。NOならびにNO₂のオゾン濃度依存性は、アンモニア無添加の時の挙動に酷似している。このことは、アンモニア添加時でもその脱硝の機構は、本質的には前節（3.1.1参照）で論じたものと同じ機構で起こっていると考えられる。



ここで反応（4 b）ならびに反応(5)で生成する硝酸（HNO₃）は、添加したアンモニアと反応して、硝酸アンモニウムを生成する。前節（3.2.1）でみたように、SO₂を添加した系では、生成物中に亜硝酸アンモニウムが検出されなかった。このことは、アンモニア無添加の場合の脱硫の反応機構（3.1.2）の節で論じたSO₂による亜硝酸の分解反応(12)ならびに(13)が起きている可能性を示唆する。



アンモニアを添加した場合のNO₂とNO_xの濃度は、高O₃濃度の領域では、アンモニア無添加の時と比べて減少が緩やかであり、またFig.7で示すように、940ppmのO₃濃度の時にもリークオゾンは観測されなかった。このことから、以下の2つの可能性が考えられる。

① アンモニアの添加により、オゾンがアンモニア自身か、あるいはその添加により生成する物質と反応あるいは分解して、オゾンが消費された。

② アンモニアの添加により、NO_xがなんらかの経路で生成した。

これらの機構に関しては、脱硫機構とからめ次節でさらに議論する。

また200ppm前後の低オゾン濃度領域でのNO_xは、アンモニア無添加の場合に比較して、低くなっている。これに関しても次節で論ずる。

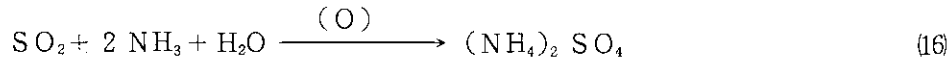
3.2.3 脱硫の反応機構

Fig.8に、添加したオゾンの濃度に対する、SO₂の濃度の依存性を示す。比較のために、同一条件下でのNO₂ならびにNO_xの濃度もあわせて示す。添加したNH₃の濃度は3400ppmである。脱硝の場合と異なり、アンモニアの添加はSO₂の除去に非常に大きな効果を与えていることが分る。NO₂濃度が最大となる550ppmのオゾン濃度のところでは、SO₂はほぼ完全に除去されている。オゾン濃度が増大するに伴い、SO₂濃度はまた増大してくる。

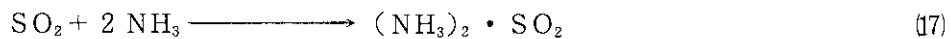
最近の電子線照射排煙処理の研究の中で、本研究のような比較的高温の温度領域下でも、SO₂

はアンモニアならびに水と反応し、電子線を照射しなくとも、かなりの脱硫がおこることが分かってきている。原研においてもこの反応は実験的に確認され⁹⁾、また、米国や西独の電子線処理のパイロットプラントでも実際に脱硫がおこることが確認された⁹⁾。

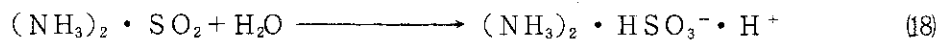
ここでは、電子線の効果を受けない反応ということでこの反応を“サーマル反応”とよぶことにする。



この反応は、アンモニア濃度、SO₂濃度、水分ならびに温度の影響を受けることが分っている。最後の2つに関しては、相対湿度の効果という形で同一の効果となるであろう。この反応の詳細な機構はまだ解明されていないが、低温でおこる反応として、SO₂がアンモニアとゆるく結合したアダクトとよばれる中間体が形成される可能性が指摘されている。

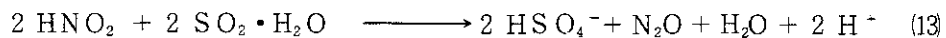
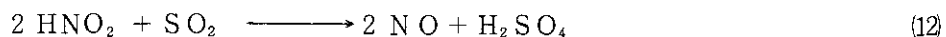
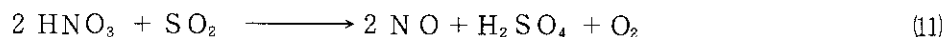


この種の分子は、おそらく系の中に大量に存在する水と一部反応し、イオン性の結合にかわるであろう。

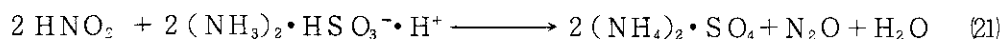
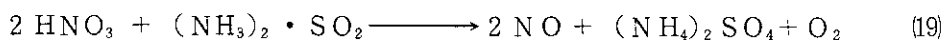


この生成物は、亜硫酸アンモニウムと同じ成分から成立っており、安定化できれば、最終的に亜硫酸アンモニウムに変化し、もし酸化を受ければ、硫酸アンモニウムとして検出されることとなる。これらの反応の平衡は本研究のような高温(70℃)ではかなり左側に片寄っているはずである。さきほど述べたように、このサーマル反応は、石炭燃焼排煙において実際におこりうる反応であるが、本研究の実験条件下では、オゾンを添加しない場合には、脱硫はほとんど起こっていない。(これは本研究の試料ガスの水分濃度、SO₂濃度、アンモニア濃度が、パイロットプラントに比して、低いことによる。)

しかしながら、系内では(17)ならびに(18)のような“アダクト”がある程度生成していると考えられる。さて、アンモニア無添加時の脱硫(3.1.2)を論じた際に見てきたように、SO₂は硝酸あるいは亜硝酸と反応して、硫酸となると考えられている。



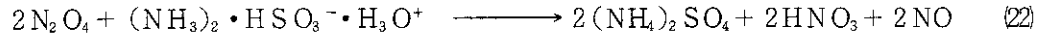
このSO₂の反応は、これがアダクトであれば、さらに速くなることが予想される。



アンモニア無添加の時と同様に、脱硫が最高となるのは、NO₂濃度が最大となる時であったことから、おそらくこの脱硫に最も大きく寄っているのは、(20)ならびに(21)の反応であろう。さらに、

アンモニア無添加時に比べて、オゾン濃度が高い領域でのNO_x濃度がアンモニア添加時には高かったことは、SO₂の酸化に伴って、NOが生成する(20)の反応機構から説明できる。

Fig.8 でみたように、アンモニア無添加の時と比べて、オゾン濃度が低い領域ではNO₂濃度が減少し、脱硝率が增大している。このことは、水分を含んだアダクトの存在を仮定すれば、これと、N₂O₄あるいはNO₂との反応として説明できるだろう。



3.2.4 脱硝・脱硫におよぼすアンモニア濃度の効果

Fig.9 に 900ppm のオゾンを追加した時の、SO₂、NO₂のNH₃濃度に対する依存性を示す。NOは全アンモニア濃度領域にわたって観測されなかった。SO₂の濃度はNH₃の濃度が増大するに伴って減少している。一方1500ppm以上のアンモニア濃度領域では、NO₂が生成することが見出された。同じくFig.9に、ガス中に検出されるリークオゾンの濃度を示す。

以上の実験結果は、これまでに述べてきた脱硝・脱硫の反応から、以下の様に説明できる。1500ppm以下のアンモニア濃度の領域では、NOは完全に硝酸根あるいは亜硝酸根となって除去され、過剰のオゾンがガス中に検出される。しかしながら、1500ppmをこえるとアンモニアとSO₂ならびに水との反応によって生ずるアダクトと、オゾンによる酸化から生じた硝酸、亜硝酸ならびにN₂O₄(もしくはNO₂)の反応により脱硫は促進され、これによって、逆にNO₂が遊離してくると考えられる。

さて、Fig.9から明らかな様に、添加したアンモニアの量に比べると、系内で脱硝・脱硫で消費されるアンモニアの量は明らかに少ない。3.2.1で見たように、脱硝・脱硫された生成物がすべて硝酸アンモニウムならびに硫酸アンモニウムであると考えられる。ここで、NO_xがほぼ完全に除去され、オゾンが検出されなくなっている1700ppmのオゾン濃度の場合を例にとると、硝酸アンモニウムならびに硫酸アンモニウムとして、生成物中に固定されたと考えられるアンモニアの量は、約1250ppmと計算できるから、差引約450ppmのアンモニアが大気中にリークしてくることが予想される。今後、本オゾン・アンモニア添加法の実用化をはかる場合には、このリークアンモニア対策が重要な問題となるであろう。

4. あ と が き

以上みてきたように本オゾン・アンモニア添加法は、電子線を用いない新しい脱硫・脱硝法であるが、本技術の開発にあたっては、電子線照射法で得られた知見・技術が密接に関係している。本レポートではその脱硝・脱硫のメカニズムを中心に議論してきたが、本オゾン・アンモニア添加法は、実用上もいくつかの長所を有している。それらの長所は、かなりの部分が電子線照射法と共通である。すなわち、①良好な脱硝・脱硫率をもつ、②乾式法でプロセスが簡単である、③副生成物（硫酸アンモニウムと硝酸アンモニウム）は肥料として使用することができる、④添加したオゾンは系内で完全に分解されるために、オゾンによる二次汚染のおそれはない、などの点である。しかしながら、いくつかの問題点も考えられる。まず、本論の中でも指摘したように、リークアンモニアの問題がある。この問題を解決するためには、バッファーを設ける等のなんらかの対策が必要であろう。次に重要な問題は、装置上の問題である。大量の排煙を本方法で処理するためには、大容量のオゾナイザーが必要となると予想される。しかしながら、この点に関しては、近年のオゾナイザーの進歩をみると、それほど致命的な問題にはならないであろう。いずれにしても、本研究で得られた知見が今後の排煙処理の研究になんらかの形で反映されることを期待する。

謝 辞

本研究を行うにあたり、実験の一部で、外来研究員であった(株)荏原製作所の広沢昌二郎氏の協力をいただきました。また、生成物の化学分析にあたり、(株)荏原製作所化学技術センターの金子充良氏の御協力を頂きました。ここに感謝いたします。

本研究を行う機会を与えてくださいました、武久正昭 元高崎研究所長、町末男 高崎研究所長、ならびに佐藤章一 研究部長に感謝いたします。

4. あ と が き

以上みてきたように本オゾン・アンモニア添加法は、電子線を用いない新しい脱硫・脱硝法であるが、本技術の開発にあたっては、電子線照射法で得られた知見・技術が密接に関係している。本レポートではその脱硝・脱硫のメカニズムを中心に議論してきたが、本オゾン・アンモニア添加法は、実用上もいくつかの長所を有している。それらの長所は、かなりの部分が電子線照射法と共通である。すなわち、①良好な脱硝・脱硫率をもつ、②乾式法でプロセスが簡単である、③副生成物（硫酸アンモニウムと硝酸アンモニウム）は肥料として使用することができる、④添加したオゾンは系内で完全に分解されるために、オゾンによる二次汚染のおそれはない、などの点である。しかしながら、いくつかの問題点も考えられる。まず、本論の中でも指摘したように、リークアンモニアの問題がある。この問題を解決するためには、バッファを設ける等のなんらかの対策が必要であろう。次に重要な問題は、装置上の問題である。大量の排煙を本方法で処理するためには、大容量のオゾナイザーが必要となると予想される。しかしながら、この点に関しては、近年のオゾナイザーの進歩をみると、それほど致命的な問題にはならないであろう。いずれにしても、本研究で得られた知見が今後の排煙処理の研究になんらかの形で反映されることを期待する。

謝 辞

本研究を行うにあたり、実験の一部で、外来研究員であった(株)荏原製作所の広沢昌二郎氏の協力をいただきました。また、生成物の化学分析にあたり、(株)荏原製作所化学技術センターの金子充良氏の御協力を頂きました。ここに感謝いたします。

本研究を行う機会を与えてくださいました、武久正昭 元高崎研究所長、町末男 高崎研究所長、ならびに佐藤章一 研究部長に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Tokunaga O. and Suzuki N., *Radiat. Phys. Chem.* 24, 145 (1984).
- 2) International Meetings and Workshops on electron beam treatment of combustion flue gases: 1986 (Karlsruhe), 1987 (Bologna), 1988 (Madrid), 1989 (Tokyo), 1989 (Warsaw).
- 3) 南波, 徳永, 鈴木, 作本, 日本化学会第47春季年会講演予稿集 365 (1982);
Machi S., Namba H. and Suzuki N., IAEA TECDOC 13 (1986);
南波, 広沢, 鈴木, 第30回放射線化学討論会講演予稿集 43 (1987);
南波, 于, 青木, 徳永, 第30回放射線化学討論会講演予稿集 19 (1987);
南波, 青木, 徳永, 鈴木, 青木, 第31回放射線化学討論会講演予稿集 137 (1988);
Namba H., Aoki Y., Tokunaga O., Suzuki R. and Aoki S., *Chem. Lett.*, 1465 (1988)
南波, 鈴木, 徳永, 青木, 日本化学会第58春季年会講演予稿集 910 (1989);
Namba H., Tokunaga O., Suzuki R. and Aoki S., *Appl. Radiat. Isotopes*, in press.
- 4) 南波, 鈴木, 徳永, 作本, 第19回理工学における同位元素研究発表会講演予稿集 105 (1982).
徳永, 南波, 鈴木, 日本化学会第49春季年会講演予稿集 (1984);
南波, 徳永, 鈴木, *公害と対策*, 21, 629 (1985);
Tokunaga O., Namba H. and Suzuki N., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 36, 807 (1985).
- 5) 高橋, 高瀬, “電気学会雑誌” 102, 38 (1982).
- 6) 東, 鈴木, 後藤, 他, “三菱電気技報” 51, 844 (1977).
- 7) Mätzing H., KFK-4494 (1989).
- 8) Busi F., D'Angelantonio M., Mulazzani Q. G. and Tubertini O., *Radiat. Phys. Chem.* 31, 101 (1988).
- 9) Paur H. R. and Jordan S., *Radiat. Phys. Chem.*, 31, 9 (1988).
- 10) Baulch D. L. et al, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 9, 295 (1980); *ibid*, 11, 327 (1982); *ibid*, 13, 1259 (1984).
- 11) Baulch D. L. et al, “Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions” vol. 2 (1973), Butterworths (London).
- 12) Levine, J. S. “The Photochemistry of Atmospheres” (1985).
- 13) Sutherland C. D. and Zinn J., LA-6055-MS (1975).

Table 1 Rate constants related to NO_x removal.

#	Reaction	Reported Rate Constant (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	Reference	Rate Constant at 70°C (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
(1)	NO + O ₃ →	1.8x10 ⁻¹² exp(-1370/T)	(10)	3.3x10 ⁻¹⁴
(2)	NO ₂ + O ₃ →	1.2x10 ⁻¹³ exp(-2450/T)	(10)	9.5x10 ⁻¹⁷
(3)	NO ₂ + NO ₃ + M →	3.7x10 ⁻³⁰ (300/T) ^{4.1}	(10)	2.1x10 ⁻³⁰ *
(4a)	NO ₂ + NO ₂ + M →	4.7x10 ⁻³⁵ exp(860/T)	(11)	5.8x10 ⁻³⁴ *, 1.6x10 ⁻¹⁴ **
(4b)	N ₂ O ₄ + H ₂ O →	2.0x10 ⁻¹² exp(-3185/T)	(7)	1.8x10 ⁻¹⁶
(4c)	N ₂ O ₄ + M →	4.2x10 ⁻⁷ exp(-5550/T)	(11)	3.0x10 ⁻¹⁴
(5)	N ₂ O ₅ + H ₂ O →	3.1x10 ⁻²¹	(12)	3.1x10 ⁻²¹
(6)	NO ₂ + NO ₃ →	2.3x10 ⁻¹³ exp(-1600/T)	(11)	2.2x10 ⁻¹⁵
(7)	2NO ₃ →	7.5x10 ⁻¹² exp(-3000/T)	(7)	1.2x10 ⁻¹⁵
(8)	NO + NO ₃ →	1.5x10 ⁻¹¹	(13)	1.5x10 ⁻¹¹
(9)	N ₂ O ₅ + M →	2.2x10 ⁻³ (300/T) ^{4.4} exp(-11080/T)	(10)	1.1x10 ⁻¹⁷

*) three body rateconstant cm⁶molecule⁻²s⁻¹
 **) calculated two body rate constant cm³molecule⁻¹s⁻¹

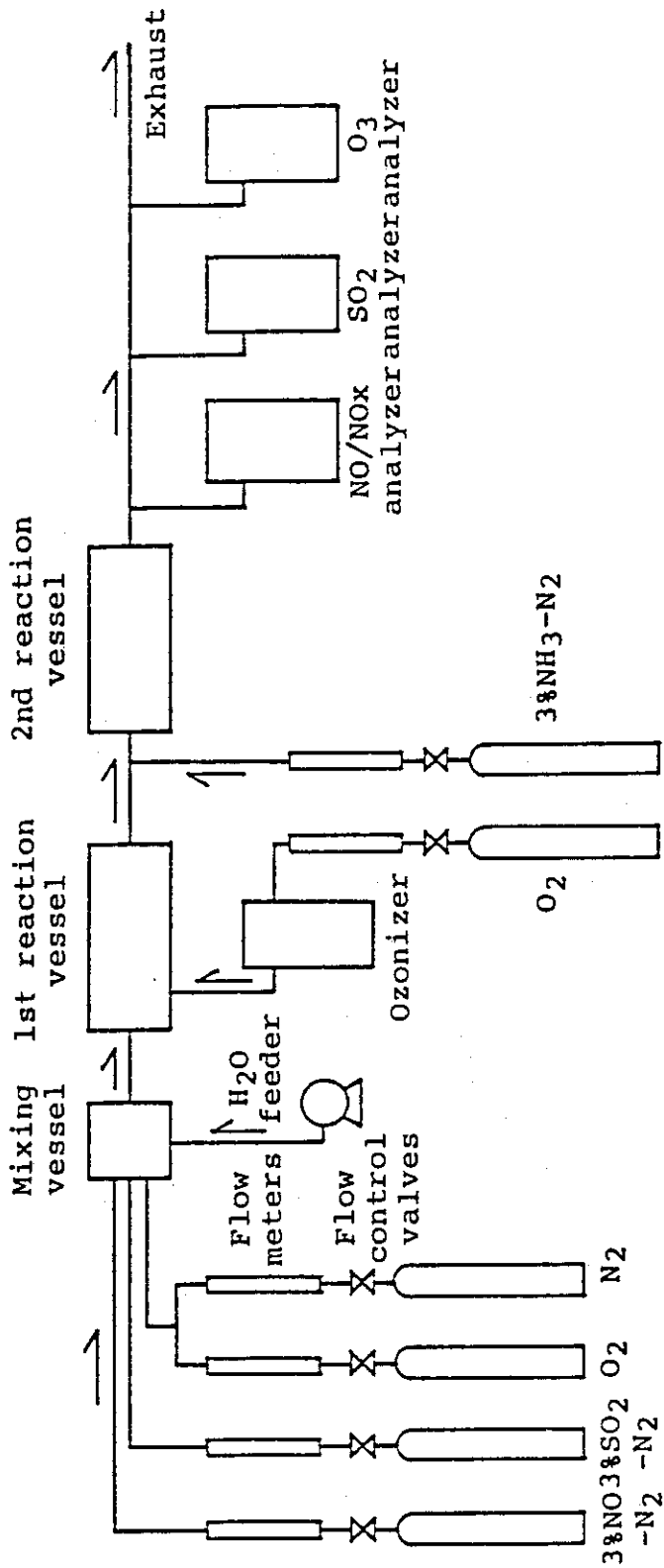


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

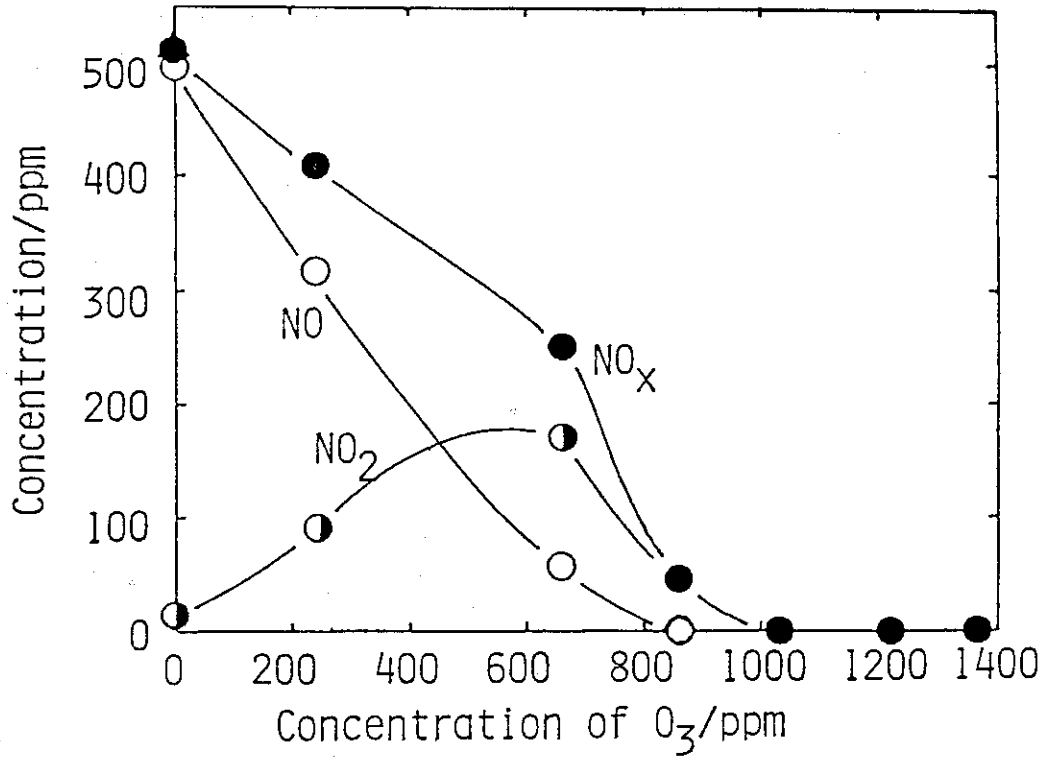


Fig.2 Effect of added O₃ concentration on NO, NO₂, NO_x concentrations in NO-SO₂-H₂O-O₂-N₂ system.
○ : NO, ◐ : NO₂, ● : NO_x.

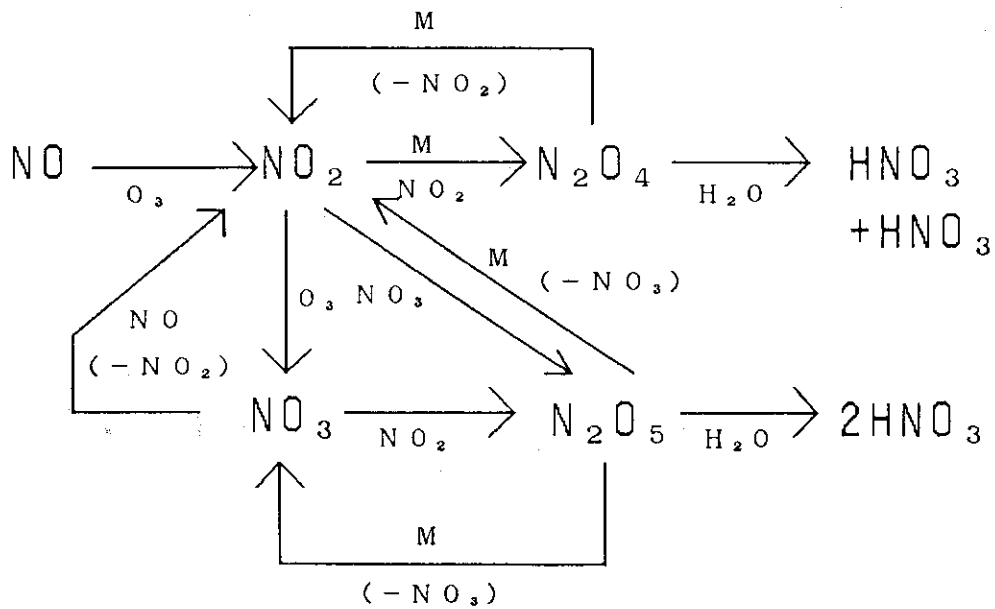


Fig.3 Reaction scheme of NO_x removal mechanism.

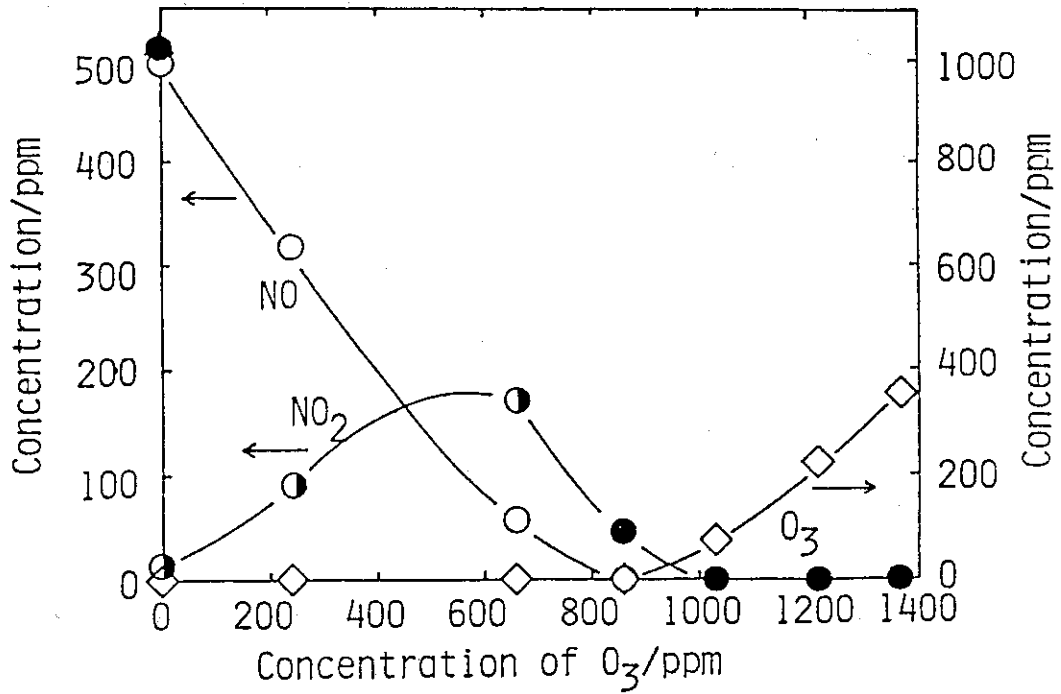


Fig. 4 Excess O₃ concentration in NO - SO₂ - H₂O - O₂ - N₂ system.
 ◇ : O₃.
 NO and NO₂ in the gas are also plotted in the same figure.

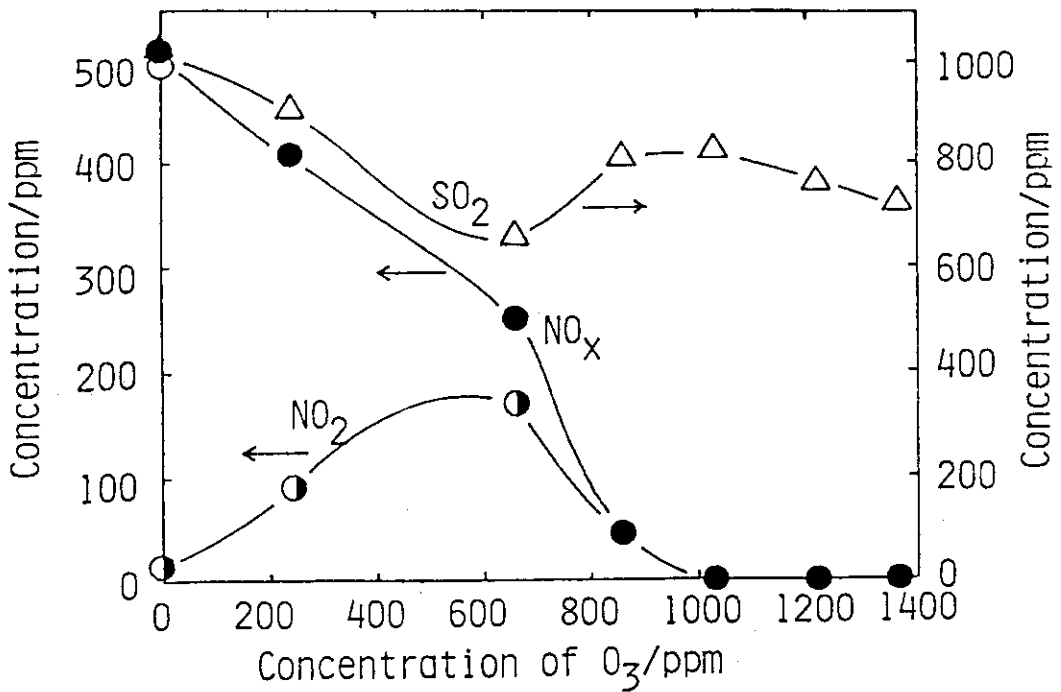


Fig. 5 Effect of added O₃ concentration on SO₂ concentration in NO - SO₂ - H₂O - O₂ - N₂ system.
 △ : SO₂.
 NO₂ and NO_x in the gas are also plotted in the same figure.

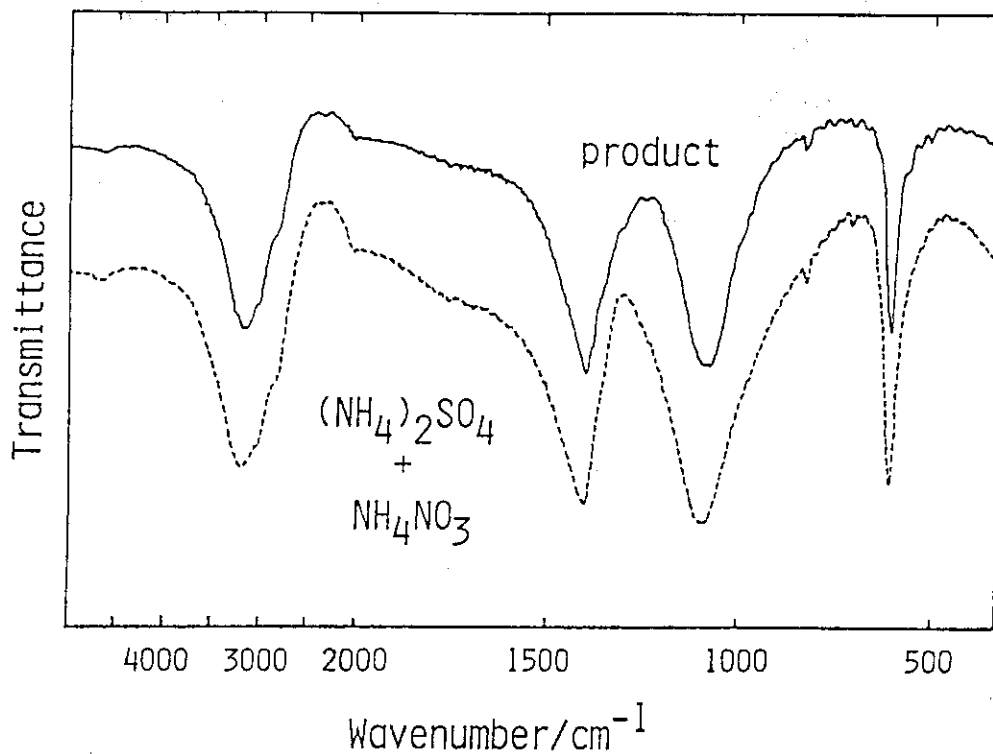


Fig. 6 Infrared absorption spectrum of solid product (solid curve) and that of the mixture of (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃ for comparison (broken curve).

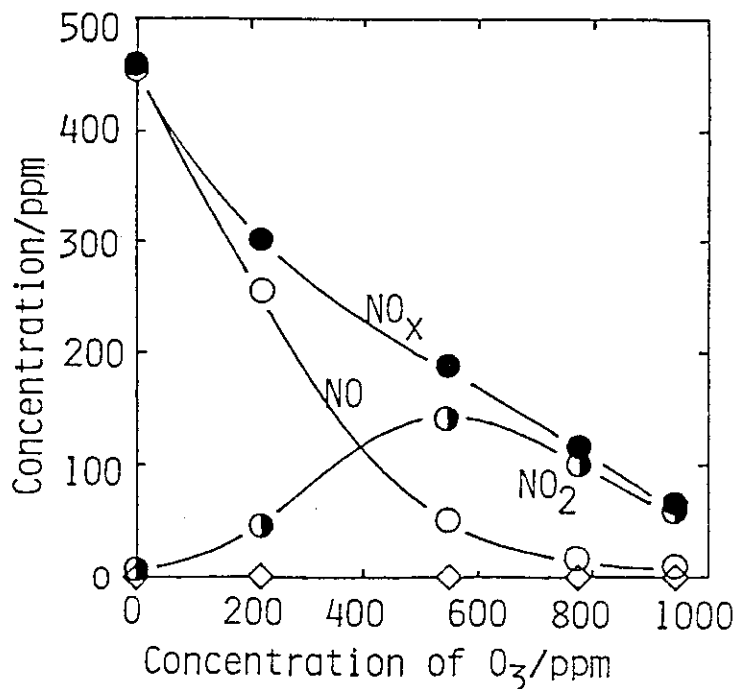


Fig. 7 Effect of added O₃ concentration on NO, NO₂, NO_x concentrations in NO-SO₂-NH₃-H₂O-O₂-N₂ system. NH₃ concentration is 3400 ppm. The symbols of the figure are the same as Fig. 2 and Fig. 4.

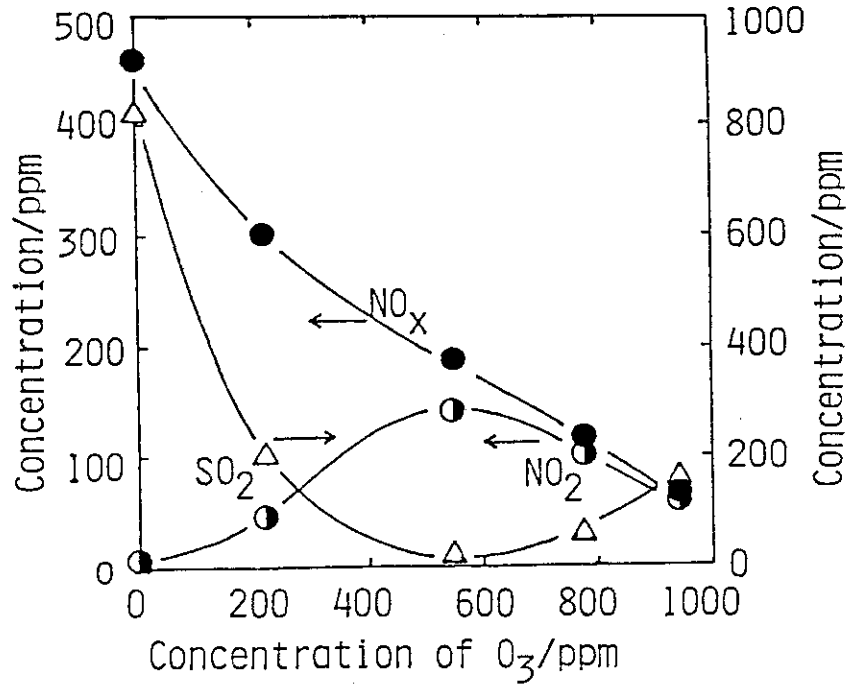


Fig. 8 Effect of added O₃ concentrations on SO₂ concentration in NO-SO₂-NH₃-H₂O-O₂-N₂ system. NH₃ concentration is 3400ppm. NO₂ and NO_x are also plotted in the same figure. The symbols of the figure are the same as Fig. 5.

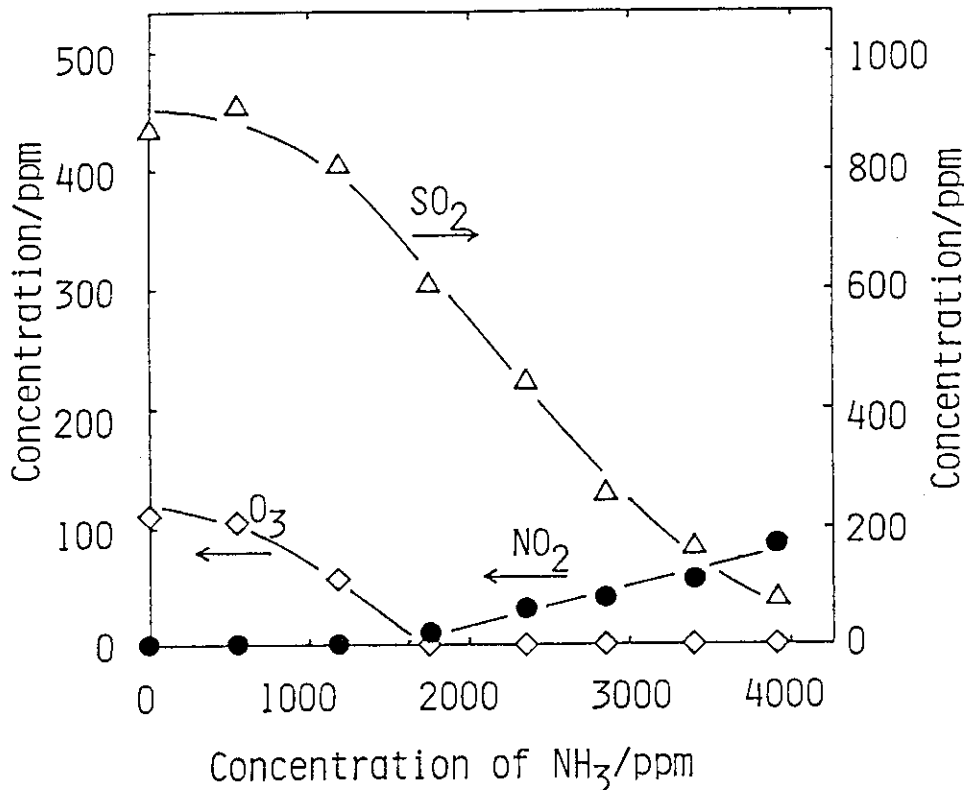


Fig. 9 Effect of added NH₃ concentration on SO₂ and NO₂ concentrations in NO-SO₂-NH₃-H₂O-O₂-N₂ system. Initial O₃ concentration is 900 ppm. Excess O₃ in the gas is also plotted in the same figure.
 Δ : SO₂, ● : NO₂, ◇ : O₃.