

E212

アンモニアラジカルインジェクション法における脱硝反応機構の解明

Study on mechanisms of DeNOx reaction in an ammonia radical injection

阿部 将典^{1*}・神原 信志¹・行村 建²・守富 寛¹

ABE, Masanori^{1*}, KAMBARA, Sinji¹, YUKIMURA, Ken², MORITOMI, Hiroshi¹

¹ 岐阜大学 大学院工学研究科 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1
Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

² 同志社大学 工学部 〒610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3
Doshisha University, 1-3 Tatara, Kyo-tanabe, Kyoto, 610-0394, Japan

1. 緒言

我々はこれまでラジカル連鎖反応を利用したラジカルインジェクション脱硝装置の開発を行ってきた[1],[2]。アンモニアラジカルインジェクション法とは、NH₃を大気圧アルゴンプラズマで分解し、NOの除去に有効なアンモニアラジカル(NH₂)を生成させ、それを燃焼排ガスに吹き込むことにより高効率脱硝を行うものである。このラジカルインジェクション法は、従来のプラズマ利用脱硝装置のように排ガス全体を励起するのではなく脱硝剤のみを励起するため、電力消費量は極めて少なくなることに加え、装置が小型で単純なこと、冷却水を必要としないことなどの利点を有する。従って、本装置は内陸地にある焼却炉やディーゼル発電プロセス、移動体である大型船舶にも適用可能である。

これまでの研究では、脱硝率に及ぼす反応温度、印加電圧、周波数、酸素濃度、NO初期濃度、NH₃/NOモル比、ギャップ長、ガス混合の影響を実験的に明らかにしてきた。しかしながら、低温プラズマで生成させたアンモニアラジカルによる脱硝反応機構は未だ明らかではない。

本報では、これまでに得たラジカルインジェクション法による実験データを手がかりに、アンモニアラジカルインジェクション場での脱硝反応機構を検討した。

2. ラジカルインジェクション脱硝実験

2.1. 実験装置および実験方法

Fig.1に実験装置を示す。装置は、モデルガス供給部、モデルガス温度調整のためのゴールドファーンズ、ラジカルインジェクター、反応チャンバー、高電圧パルス電源、NOx/N₂O/O₂測定装置より成っている。排ガスのモデルガスとして、NO、O₂およびN₂をガスブレンダーで混合し、所定のNO濃度、O₂濃度、流量に調節して反応管に供給した。インジェクターに供給する脱硝剤はNH₃とArの混合ガスである。脱硝剤はガスブレンダーで混合し、NH₃濃度と流量を調節して供給した。

インジェクターは石英製円筒二重管構造であり、二重管のすきま(ギャップ)に脱硝剤を流す。二重管中央に高電圧電極を外面に接地電極を配置し、高電圧パルスを印加すると、誘電体バリア放電(DBD)によりアルゴンプラズマが生成され、アンモニアラジカルが生成する。このラジカルをモデルガスに吹き込むことにより、脱硝反応が起こる。

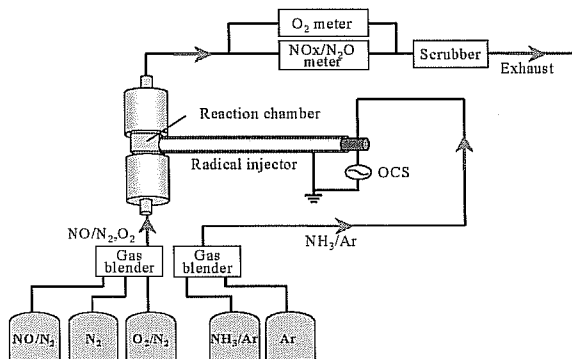


Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

脱硝反応により変化するNO濃度を反応管排気側に設置したNOx、N₂O測定装置により測定し、脱硝率を求めた。実験条件をTable 1に示す。

Table 1 Experimental conditions.

exhaust gas flow rate [l/min]	2
NOx reduction agent flow rate [l/min]	1
Voltage [kV]	3 ~ 15
reaction temperature [°C]	350 ~ 500
O ₂ concentration [%]	1
initial NO concentration [ppm]	500
NH ₃ /NO mole fraction	1

2.2. 実験結果

Fig.2にO₂濃度1%、NH₃/NOモル比1.0、ギャップ長5.0mm、NO初期濃度500ppmにおける反応温度と脱硝率の関係を印加電圧別に示す。印加電圧が3kVの場合はプラズマが生成しないため脱硝反応は起らない。印加電圧が5kV以上では、反応温度が増加すると脱硝率も増加した。また、印加電圧が増加すると、より低温で脱硝反応が始まる傾向があることがわかる。5kV付近で脱硝率は最大となり、以降脱硝率は減少していく。これは、印加電圧により生成するラジカル種やその濃度が変化し、5kV付近では脱硝反応に有効なNH₂ラジカルが多く生成しているものと考えられる。

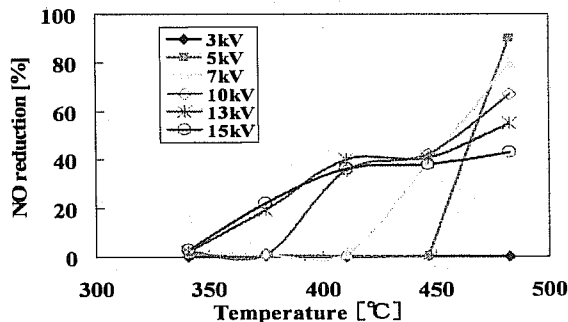


Fig.2 NO reduction as a function of reaction temperature. (O₂ concentration = 1%, NH₃/NO = 1.0, gap = 5.0 mm, initial NO concentration = 500 ppm)

3. ラジカルインジェクション脱硝反応機構の考察

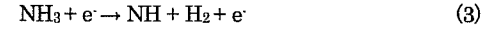
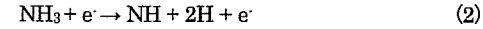
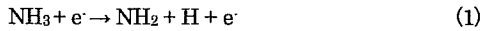
3.1. 計算条件

化学反応解析にあたっては、汎用の化学反応解析ソフトウェアであるDARS-BASIC(CD-adapco Japan)を用い、幅広い条件に適用できるDagautら[3]のH/N/O系における反応メカニズムをもとに解析を行った。

3.2. アンモニアラジカル生成量の推算

脱硝反応機構を検討するには、まずDBD内で生成するアンモニアラジカル濃度を推算しなければならない。まず、DBD内で起こ

るアンモニアの解離反応を以下の3式で仮定し, NH₂, NH, H, H₂ の各濃度 (モル分率) を見積もった.



Penetrante ら[4] は, 大気圧非平衡プラズマ内で生成するラジカルの個数を実験とシミュレーションにより確認し, 投入電子エネルギー 100 eV あたりに生成するラジカルの個数(G-Value)を様々な化学種について求めた. G-Value は, 投入エネルギー, 化学種, 混合ガス組成, 電子平均エネルギーによって変化するが, Niksa らの計算結果[5] から, それぞれの物質の投入エネルギーに対する G-Value を見積もった. プラズマによって生成する i 成分の濃度 C_i [mol] は次式で求められる.

$$C_i = \frac{G_i}{N_0} (6.24 \times 10^{16}) \cdot P \cdot m_i \cdot \theta \quad (4)$$

ここで, G_i, m_i はそれぞれ i 成分の G-Value [1/100eV], モル分率 [-], P は投入エネルギー [W], θ はガス滞留時間 [s], M₆ はアボガドロ数 [1/mol] である.

Fig.3 に NH₃ モル分率 0.1, ガス滞留時間 5.65 s における投入エネルギーに対し各ラジカルの濃度を推算した結果を示す. 印加電圧の増加に伴い, 各ラジカルの生成濃度も増加した. NH₃ の分解率は 1 - 20% であった.

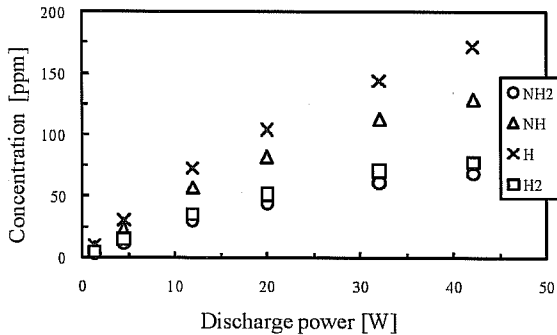


Fig.3 Estimated mole fraction of NH₂, NH, H and H₂ for various discharge powers. (θ = 5.65 s, NH₃ = 0.1 mol/mol)

3.3. 解析結果

Fig.3 の結果を初期値として, DBD で生成させた種々のラジカルが脱硝反応に及ぼす影響を検討した. 反応器モデルは完全混合反応器を用いた. 設定条件を Table 2 に示す.

Table 2 Data set of reaction kinetics study.

NO concentration [ppm]	500
O ₂ concentration [%]	1
Ar concentration [%]	30
N ₂ concentration	balance
NH ₃ /NO mole fraction	1
Reaction temperature [°C]	227-627
Pressure [atm]	1
Residence time [s]	1

Fig.4 に反応温度と脱硝率の関係として素反応計算結果を示す. 投入エネルギーに対応するパラメータは印加電圧であり, これは Fig.2 の実験結果と対応する. 印加電圧が 3 kV の時, DBD によって生成したアンモニアラジカルの濃度が低いためにほとんど脱硝反応は起こっていない. 印加電圧が 5 kV 以上では, 反応温度の増加に伴い脱硝率も増加した.

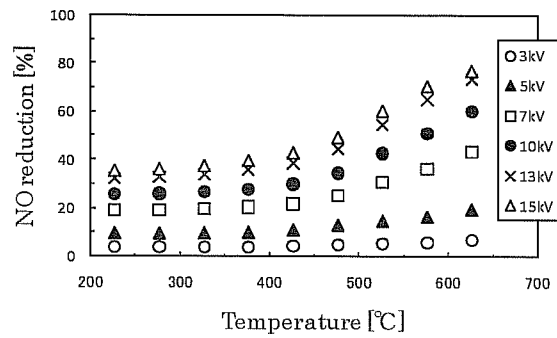


Fig.4 Calculation results by Dagaut's DeNOx mechanisms. (O₂ = 1%, NH₃/NO = 1.0, Initial NO conc. = 500 ppm)

Fig.2 と Fig.4 を比較すると, 反応温度の増加に伴い脱硝率も増加するという傾向は, 実験と計算結果は一致する. しかし, 印加電圧の増加に伴い脱硝率も単調に増加するという計算結果は, 実験とは異なる. この計算結果は, DBD によって生成するラジカル濃度が投入エネルギーに対して比例的に増加するという初期条件に起因するものである. DBD 出口におけるこれらのラジカル濃度を実験的に確かめることは困難ではあるが, 例えば NH の自発光強度や H, H₂ の自発光強度など, 測定可能なラジカル種について今後確認していくことが必要である.

実験結果と計算結果のずれのもう一つの大きな要因は, 脱硝メカニズムにある素反応式の数値定数である. 脱硝反応メカニズムは, 火炎内高温領域での燃焼雰囲気为前提に構築されたものであるから, それをそのまま 400°C 前後の低温領域に適用することに難がある. 今後, 速度定数の感度解析が必要である.

さらに, プラズマ内で起こる反応は, (1)~(3)式に示した解離反応だけでなく, NH₃ が N ラジカルへと分解する解離反応や, 解離反応以外の励起や電離反応も考慮する必要がある.

4. 結論

ラジカルインジェクション脱硝法における反応機構を解明するために, DBD によって生成するアンモニアラジカル濃度を投入エネルギーごとに推算し, それらの物質が脱硝率に及ぼす影響を Dagaut らの脱硝メカニズムを用いて素反応解析を行った.

実験結果と計算結果を比較すると, 温度に対する脱硝率の変化傾向は一致するが, 印加電圧の変化に対する脱硝率の変化は表現できなかった. 今後, ラジカルインジェクター出口での計測可能なラジカル種の測定, メカニズム速度定数の感度解析を行う必要がある.

参考文献

1. Yukimura, K., Kawamura, K., Hiramatsu, T., Murakami, H., Kambara, S., Moritomi, H. and Yamashita, T., Thin Solid Film. 515: 4278 - 4282 (2007)
2. Yukimura, K., Hiramatsu, T., Murakami, H., Kambara, S., Moritomi, H. and Yamashita, T., IEEE Trans. Plasma. Sci. 34 No.2, Pt.1: 235-241 (2006)
3. Dagaut, P. and Nicolle, A., Proc. Combust. Inst. 30: 1211 - 1218 (2005)
4. Penetrante, B. M., Hisano, C., Merritt, B. T., Vogtlin, G. E., Wallman, P. H., Neiger, M., Wolf, O., Hammer, T., Broer, S., Appl. Phys. Lett. 68: 3719 - 3721 (1996)
5. Niksa, S., Cappelli, M. A. and Kambara, S., Simulation Tools for DeNOx Based on Direct Radical Injection. TASK 2. Simulations to Interpret Measured DeNOx Behavior with Direct Radical Injection in Exhaust Gas Flows. (2001)