

7-90-8 アンモニアラジカルインジェクション法 脱硝装置の開発

(岐阜大) ○阿部将典, 渡辺雄仁, 神原信志, 隈部和弘, 守富 寛

Development of ammonia radical injection DeNOx system

○Masanori ABE, Yuji WATANABE, Shinji KAMBARA, Kazuhiro KUMABE,
Hiroshi MORITOMI (Gifu University)

SYNOPSIS

An ammonia radical injection DeNOx system using an intermittent dielectric barrier discharge (DBD) with a one-cycle sinusoidal-wave power source has been developed to remove NOx in flue gas from combustors. When DBD plasma-generated radicals (NH₂, NH, N and H) are injected into a flue gas containing NOx, NOx is removed efficiently by chain reaction in gas phase. Energy efficiency of DeNOx in this system is 120 g-NO/kWh, which is the higher efficiency than other DeNOx systems using different plasma techniques. However, reaction mechanisms have not been explained detailed yet. In this study, emission spectra of NH radical were investigated by an emission spectroscopy. Maximum emission intensity of NH radical was obtained at an applied voltage of 13 kV, an NH₃ flow rate of 15 L/min, and an NH₃ concentration of 400 ppm.

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⁾。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。本脱硝法は、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から、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。

これまでの研究において、本脱硝法により高脱硝率が得られることが確認された。しかしながら、大気圧アルゴンプラズマで生成させたアンモニアラジカルとNOとの脱硝反応機構を解明するまでには至っていない。ラジカル反応場での脱硝反応を解明するためには、まず、ラジカルインジェクター出口でのラジカル種の挙動の解明が重要となる。本報では、大気圧アルゴンプラズマの電圧、アンモニアガスの濃度を变化させた時のNHラジカル生成挙動とNH₃濃度の変化を測定し、数値解析結果と比較した。

2. 実験装置および実験方法

Fig.1は実験装置の構成図である。ラジカルインジェクター、脱硝剤供給部、高電圧パルス電源部、高感度ICCD分光器、FT-IRで構成されている。ラジカルインジェクターは石英製円筒二重管構造であり、ギャップ長

1.5 mmとした。ギャップ間には2方向から脱硝剤(Ar+NH₃)を供給する。内側には高電圧電極、外側には接地電極を配置した。ArおよびNH₃は、マスフローコントローラー付きガスブレンダーで混合し、インジェクターに供給した。実験では、脱硝剤流量15 L/min、NH₃濃度100-400 ppm、印加電圧7-13 kVに変化させた。

NHラジカルの自発光強度の測定には、集光レンズ付き光ファイバー、分光器およびICCDカメラを用いた。NHラジカルの測定位置はHe-Neガイドレーザーで調整し、インジェクター出口近傍をL=0 mmとして、水平方向に0-56 mm移動させて測定した。NHラジカルの特徴的な自発光ピークは326 nmおよび336 nm付近

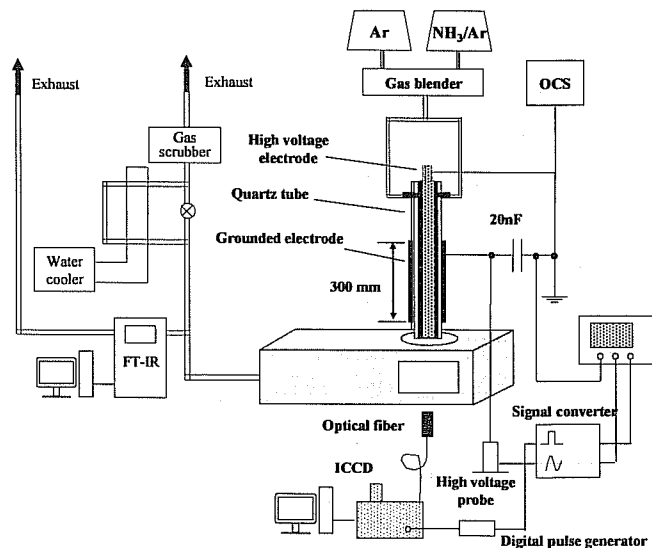


Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

にみられる。NH₃濃度が1%以下のときは326 nm 付近の NH (c→a) の発光が支配的であるため²⁾、その挙動を追跡した。ピーク強度はピークが見られない波長部分の発光強度の平均値をベース強度とし、測定した発光強度からベース強度を引くことで求めた。

3. 実験結果

3.1. 印加電圧およびNH₃濃度の影響

Fig.2 に脱硝剤流量 15 L/min における印加電圧と NH ラジカルのピーク強度の関係を NH₃濃度別に示す。NH₃濃度が 100 ppm、200 ppm においては印加電圧の増加に伴うピーク強度の増加はみられなかった。しかし、NH₃濃度が 400 ppm においては、10 kV を境にピーク強度の増加がみられた。これは、高電圧によって生成された N や H などが残存する NH₃ と反応し、NH を生成したため、ピーク強度が増加したものと考えられる。

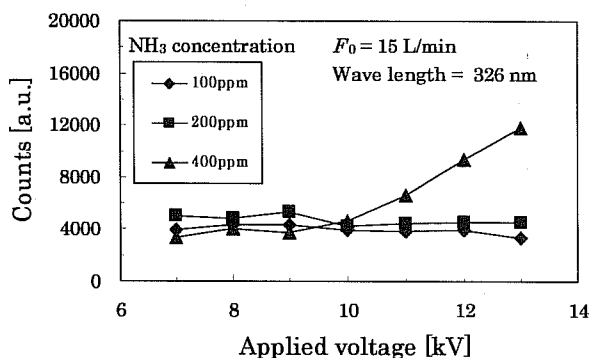


Fig.2 Counts of NH radical as a function of applied voltage.

3.2. 測定距離の影響

Fig.3 に NH₃濃度 400 ppm、脱硝剤流量 15 L/min、印加電圧 13 kV における、測定距離と NH ラジカルのピーク強度の関係を示す。ピーク強度はインジェクター出口から 58 mm の間までのどの距離でも得られた。これは、プラズマ領域を出ても連鎖的に反応が進行し、NH を生成しているためであると考えられる。

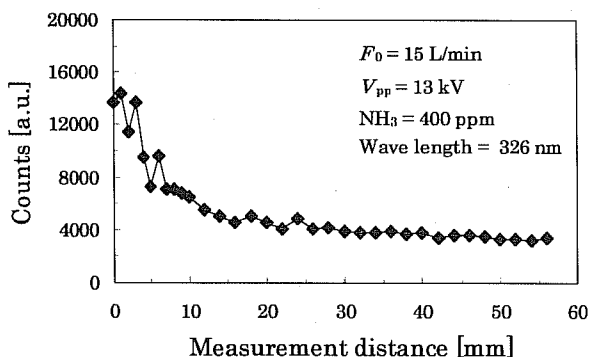


Fig.3 Counts of NH radical as a function of lens focal point.

4. プラズマ内におけるラジカル生成モデル

4.1. 計算条件

プラズマによって解離する物質の濃度を推算するために、Penetrante ら³⁾によって提案された G-Value (100eV

あたりに生成するラジカルの個数) を用いた。プラズマによって生成する i 成分の濃度 C_i [mol] は(1) 式で求められる。

$$C_i = \frac{G_i}{N_0} (6.24 \times 10^{16}) \cdot P \cdot m_i \cdot \theta \quad (1)$$

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 は投入電力 [W]、 θ はガス滞留時間 [s]、 N_0 はアボガドロ数 [1/mol] である。脱硝剤流量 15 L/min、NH₃濃度 100–400 ppm、印加電圧 7–13 kV の条件で計算を行った。

4.2. 計算結果

Fig.4 に NH₃濃度 400 ppm、脱硝剤流量 15 L/min における印加電圧と NH₃減少率の実験結果と計算結果を比較したものを示す。計算結果についてはすべての NH₃濃度において同程度の結果が得られたので、100 ppm の計算結果のみを示した。この結果から、NH₃は計算値よりかなり大きい割合で分解されていることがわかる。プラズマ内では解離反応の他に、電離、再結合、電荷交換といった反応も起こる。今回の計算条件では解離反応のみを考慮したため、このような違いが出たと考えられる。また、Fig.3 よりプラズマ領域外でも NH ラジカルは存在しているので、その影響も考慮する必要があるかもしれない。

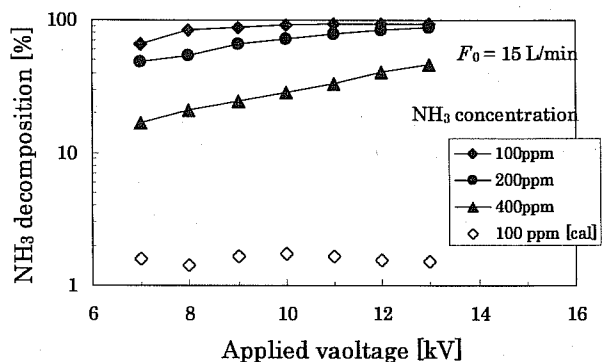


Fig.4 NH₃ reduction as a function of applied voltage.

5. 結言

NH ラジカルの生成挙動について検討した。インジェクター出口での分光器実験において、NH ラジカルが生成されていることを明らかにした。最大のピーク強度は、NH₃濃度 400 ppm、脱硝剤流量 15 L/min、印加電圧 13 kV のときに得られた。

参考文献

- 1) S.Kambara, Y.Kumano, K.Yukimura, *IEEE TDEI.*, 16 (3), 778-784 (2009)
- 2) Alexander, F., Frank, L., Yukihiko, K., Bjarne, S., Erek le, T and Henrik, B., *Plasma Processes Polym.* 2: 193-200 (2005)
- 3) 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)