

172nm 真空紫外光で励起したアンモニアガスの脱硝反応特性

神原 信志* 近藤 光浩 早川 幸男 (岐阜大学)

増井 芽 (アクトリー) 菱沼 宣是 (ウシオ電機)

NOx removal characteristics by ammonia gas activated by 172 nm vacuum ultra violet.

Shinji KAMBARA *, Mitsuhiko KONDO, Yukio HAYAKAWA, (Gifu University)

Megumi MASUI (ACTREE Corporation), Nobuyuki HISHINUMA (USHIO Inc.)

A unique De-NOx system by activated ammonia injection using a vacuum ultra violet (VUV) generated by an excimer lamp have been developed for flue gas clean-up from an incinerator. In this paper, parametric study on NOx removal characteristics was carried out as parameters of NH₃/NO molar ratio, oxygen concentration, and NH₃ concentration in the excimer reactor. Activated ammonia gas through a lamp of 172 nm wavelength was reacted with nitrogen oxide under 700°C as well as the radical injection method using an atmospheric plasma. NOx removal characteristics was concerned in the chemical reaction of NO-ammonia system.

キーワード: エキシマランプ, 真空紫外光, NOx, NOx 除去

(Keywords: Excimer lamp, vacuum ultra violet, NOx, NOx removal)

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法の開発を行ってきた¹⁻⁶⁾。ラジカルインジェクション法とは、NH₃ ガスを大気圧アルゴンプラズマに通過させることで NOx の除去に効果的なアンモニアラジカル(NHi)を生成させ、それを燃焼排ガスに吹き込むことにより、触媒で高効率に脱硝を行う方法である。

これまで、ラジカルインジェクション法における脱硝メカニズムを検討してきたが^{1,6)}、大気圧アルゴンプラズマにアンモニアを通過させると、NH、NH₂、N といった活性化学種以外にも N₂H₂、N₂H₄ といった準安定化学種が生成し、それらの準安定化学種が温度場で NHi ラジカルを生成し、脱硝反応に少なからず寄与しているのではないかという推論に至った。

この推論が正しければ、何らかの手段で N₂H₂、N₂H₄ といった準安定化学種を生成できれば、大気圧プラズマを用いるよりも安価かつエネルギー効率の高い脱硝法を開発できる可能性がある。

アンモニアガスの光吸収係数は、160 - 210 nm の間で大きく変化する。すなわち、この間の波長をもつ光をアンモニアガスに照射すれば、アンモニアは励起・改質され、N₂H₂、N₂H₄ といった準安定化学種を生成する可能性がある。

160 - 210 nm の間の光を発生する方法として、エキシマランプ(172 nm:真空紫外光)、低圧水銀ランプ(185, 254 nm: 遠紫外光) などがあるが、本研究では、まずランプ出力を大き

くとれるエキシマランプを用いてアンモニアガスを改質し、それを模擬排ガスに吹き込んだ時の脱硝特性を調べた。

2. 実験装置および実験方法

(2.1) 実験装置及び方法

Fig.1 に脱硝実験装置の概要を示す。実験装置は、アンモニアガス供給部とエキシマランプ、模擬排ガス供給部、石英製ガス予熱管(500°C一定)、石英製反応管(500°C~850°C)、連続式ガス分析装置から成っている。

模擬排ガスの組成は、NO/O₂/N₂ であり、NO 濃度および酸素濃度を変化させた。

アンモニアガスは、NH₃/Ar または NH₃/N₂ を、混合器付マスフローコントローラー(KOFLOC Model 8500)で濃度と流量を制御し、エキシマランプに供給した。エキシマランプからでた改質アンモニアガスは、内径 4 mm、長さ 1.0 m の PFP 製チューブを通して、ガス混合室で模擬ガスと混合される。

反応管温度は、500 - 800°C に変化させ、NO および N₂O 濃度の変化を測定した。反応管出口圧(ゲージ圧)は 300-500 Pa で、ほぼ大気圧である。ガス分析は、赤外線式 NOx 計(HORIBA VIA510)、限界電流式ジルコニア法 O₂ 分析計(SHIMADZU NOA-7000)、赤外線式 N₂O 計(HORIBA VIA510)を用いて、脱硝前後の濃度変化を連続で分析した。

実験条件を Table 1 に示す。まず、希釈ガスを Ar、酸素濃度および NH₃/NO モル比を一定とした時の反応温度に対する脱硝率の変化を調べた。次に、希釈ガスを Ar から N₂ に変え、特

性を比較した (Ex.1)。

Ex.2 では、酸素濃度および NH₃/NO モル比を変化させ、脱硝率の変化を調べた。さらに、エキシマランプ内の NH₃ 濃度を变化させた時の脱硝率の変化を酸素濃度および NH₃/NO モル比を一定として調べた (Ex.3)。

エキシマランプでアンモニアガスを改質して脱硝する方法 (以下 VUV 脱硝法という) の結果は、熱的脱硝法 (Thermal de-NOx) およびラジカルインジェクション脱硝法 (DBD) と比較した。

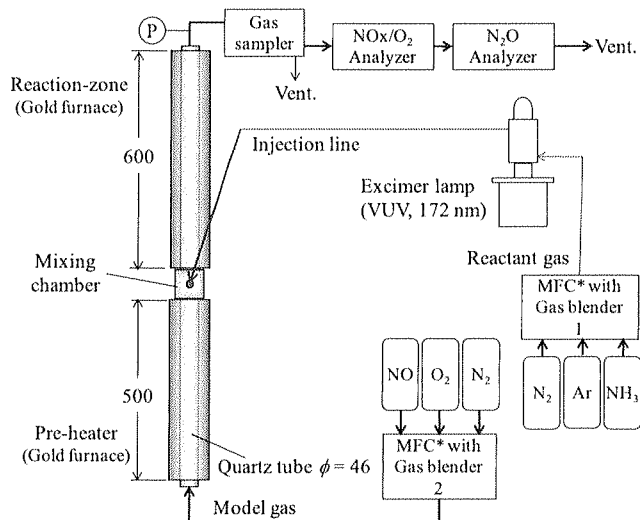


図1 エキシマランプ利用脱硝装置の概要

Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

表1 実験条件

Table 1 Experimental conditions

	Unit	Ex1: Baseline	Ex2: Mole ratio	Ex3: NH ₃ conc.
Model gas*	NO conc.	554, 587	552 - 757	1878 - 554
	Flow rate	2.69, 2.54	2.69 - 1.97	2.69 - 2.54
	NH ₃ conc.	4920	5080	20000 - 4920
Reactant gas	Balance gas	Ar or N ₂	N ₂	N ₂
	Flow rate	0.31, 0.46	0.31 - 1.03	0.31 - 0.46
	Residence time	s	73.0, 49.2	22.0 - 75.4
Total flow gas	NO conc.	497	497	1640 - 497
	NH ₃ conc.	754	508 - 1744	2533 - 754
	O ₂ conc.	%	2.1, 8.3	2.1, 8.3
NH ₃ /NO ratio	-	1.0, 1.5	1.0 - 3.5	1.5
	Flow rate	L/min	3.0	3.0

*Model gas composition is NO/O₂/N₂

(2.2) エキシマランプ

Fig.2 にエキシマランプによる真空紫外光 (VUV) 発生装置の詳細を示す。外径 40 mm、長さ 105 mm の Xe ガス封入誘電体バリア放電方式のエキシマランプ (USHIO Inc.製) の周囲に、アルミ製円筒カバー (内径 80 mm) を配置し、ランプ表面とカバー内面の間をアンモニアガスが流れるようにした。アンモニアガスは、流量 0.3 L/min 程度で円筒流路を下から上に流れ、この間、光が照射される。エキシマランプからは、波長 172 nm のほぼ単一波長の真空紫外光が 26 mW/cm² の出力で放射される。

アンモニアに作用する光エネルギー (フォトン) は、アンモニアガスの濃度と滞留時間によって変化するため、Table 1 に示したように、実験ではこれらの影響も調べた。

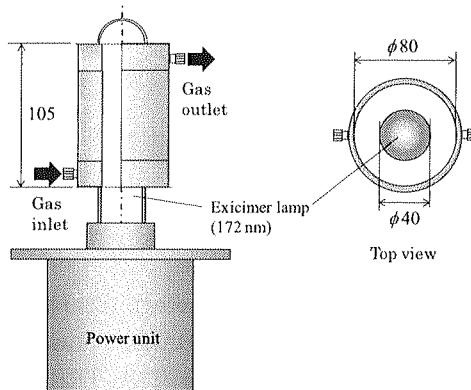


図2 エキシマランプ装置の構造詳細

Fig. 2 A detail of excimer lamp with a gas flow pipe.

3. 実験結果

(3.1) VUV 脱硝特性

Fig.3 に、模擬排ガス流量 2.7 L/min、NH₃/Ar 流量 0.3 L/min とし、NO 初期濃度 500 ppm、O₂ 濃度 2.1%、NH₃/NO モル比 1.5 の時の脱硝率の変化を反応温度に対して示した。結果は、VUV 脱硝法 (VUV)、ラジカルインジェクション法 (DBD)、熱的脱硝法 (Thermal)、各々について比較した。

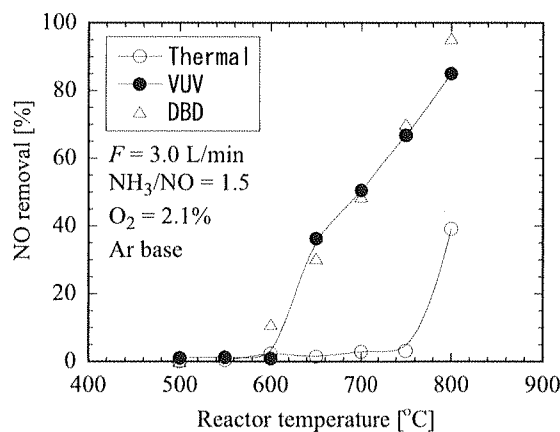


図3 VUV 法, DBD 法, 熱的脱硝法による脱硝特性の比較
Fig.3 NO removal characteristics by VUV, DBD, and thermal de-NOx as a function of temperature.

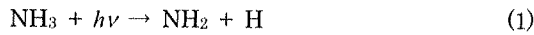
既知のとおり、熱的脱硝法では、800°C 付近で急激に脱硝反応が開始した。VUV 法では 650°C 程度から脱硝率が上昇し、800°C までの間、反応管温度の増加ともなって脱硝率は増加した。一方、ラジカルインジェクション法 (DBD) は、600°C ですでに脱硝率 11% を示し、VUV よりも若干ながら低温で脱硝反応が開始しているが、650°C 以上では VUV 法と DBD 法は同等の脱硝率を示した。

Fig.3 から明らかのように、VUV 法は脱硝反応を促進でき、

かつ熱的脱硝法よりも高い脱硝率を得られることが明らかとなった。

NH_3 ガスの光吸収係数は、Fig.4 に示すように波長依存性があるが、172 nm で $85 \text{ atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ である。 NH_3 分子は、この波長により励起され、 NH や NH_2 といった活性化化学種を生成すると考えられる。しかしながら、本実験では、VUV 装置出口からガス混合室までをパイプで連結しているため、このような NH_i ラジカルがそのまま残存しているとは考えにくい。したがって、ラジカルというよりは NH_i ラジカルが N_2H_2 や N_2H_4 のような準活性種となり、これらが温度場で NH_i ラジカルを再生成することで、脱硝反応が促進したものと考えられる。

すなわち、VUV では、例えば(1)、(2)の反応で N_2H_4 が生成する。



生成した N_2H_4 は、温度場で(3)の反応で NH_2 ラジカルを生成し、(4)、(5)の反応により低温でも脱硝反応が起こる。

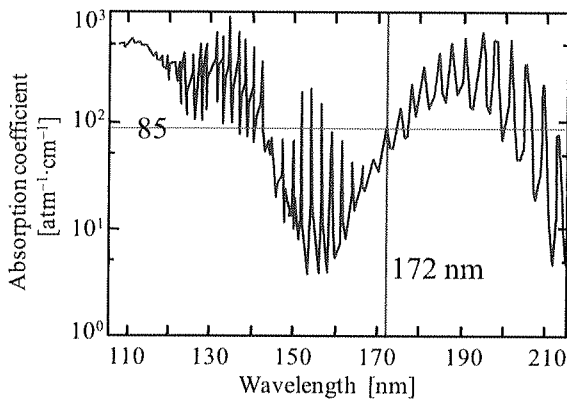
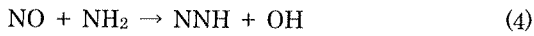


図4 様々な波長におけるアンモニアガスの吸収係数
Fig.4 Absorbtion coefficient of NH_3 .

〈3.2〉 希釈ガス種類の影響

ラジカルインジェクション法では、アンモニア希釈ガスを Ar とすることで低消費電力およびラジカル発生効率を高めている。液化アルゴンは比較的安価であり、固定発生源の NO_x 処理には Ar の使用は問題ない。しかしながら、車両や船舶のような移動体の NO_x 処理をする場合、液化アルゴンの使用は困難であり、窒素を希釈ガスとして使用することが必要となる。

172 nm での窒素の吸収係数は低いため、エキシマランプでは窒素を希釈ガスとして使用できると考えられる。

Fig.5 には、 NH_3/N_2 と NH_3/Ar の脱硝率の変化を比較した。希釈ガスを N_2 としても、 Ar の場合と脱硝率はほぼ同等であり、ほとんど影響しないことがわかる。VUV では希釈ガスとして N_2 を使用可能であり、安価な脱硝装置として望みである。

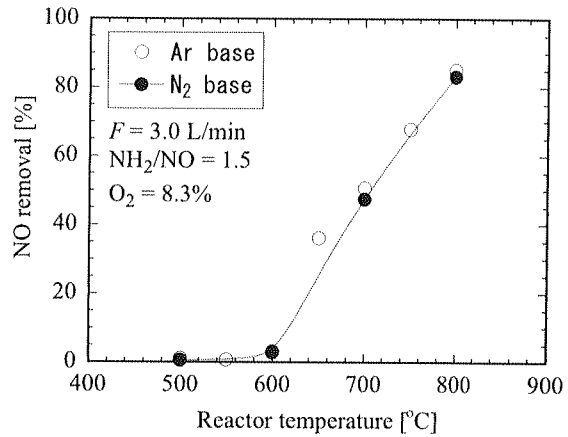


図5 希釈ガスの影響

Fig.5 Effect of carrier gas species on NO removal.

〈3.3〉 NH_3/NO モル比と酸素濃度の影響

Fig.6 に、 NH_3/NO モル比を 1.0 - 3.5 に変化させた時の脱硝率の変化を O_2 濃度 2.1% および 8.3% について示した。また、比較として熱的脱硝 (Thermal) の結果も示してある。

モル比を増加させると脱硝率は大きく変化し、モル比 2.0 では 700°C で脱硝率 80% を越えた。モル比 2.0 を越えると、脱硝率の増加率は緩やかになり、モル比 3.5 では脱硝率 93.5% であった。

また、酸素濃度の影響は、 $\text{O}_2 = 2.1\%$ と 8.3% の間で脱硝率の差は 3-5% 程度であった。酸素濃度が高い方が若干脱硝率が高くなったが、計測誤差を考慮すると、顕著な影響はないと判断できる。

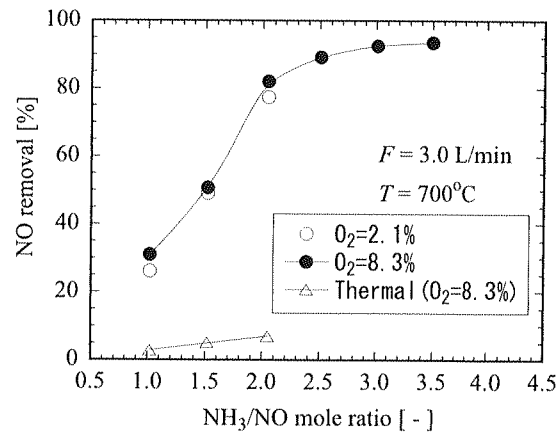
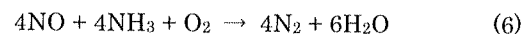


図6 NH_3/NO モル比と酸素濃度の影響

Fig.6 Effect of NH_3/NO mole ratio and O_2 concentration.

NH_3 と NO の巨視的反応式は(6)で示される。すなわち、Fig.6 のように NH_3/NO モル比が大きくなるほど脱硝率が高くなることは容易に予想される。



また、上式より酸素濃度も脱硝反応に影響するが、本実験条件

では、模擬排ガスの NO 濃度 500 ppm に対し、O₂はその 50 倍以上の濃度 (2.1%, 8.3%) であり、O₂ リッチの条件下であるため、Fig.6 のように酸素濃度影響があまり見られなかったと考えられる。

(3.4) 活性化 NH₃ 分子数の影響

172nm 真空紫外線で励起・改質されたアンモニアガスは、脱硝反応を促進することがわかった (Fig.3)。現在のところ、どのような物質がエキシマランプで生成されるのかは不明であるが、例えば(1)(2)式のように光エネルギー $E = h\nu$ で活性化化学種が生成すると考えると、光エネルギーによって励起される NH₃ 分子数と脱硝される NO 分子数の間に相関があるものと予想できる。

そこで、エキシマランプ内を通過する NH₃ 濃度および流量 (すなわちランプ内 NH₃ 滞留時間) を変化させて、両者の関係を調べた (Table 1, Ex.3)。

光エネルギーによって励起される NH₃ 分子数は、以下の手順で算出した。

$$n = q/(h\nu) \cdot S \quad (6)$$

$$I = I_0 \exp(-\alpha C d) \quad (7)$$

$$N_p = n \cdot I \quad (8)$$

$$N_f = F_R \cdot C / 22.4 \times 6.02 \times 10^{23} \quad (9)$$

$$N_A \text{ と } N_f \text{ で値の小さい方} \quad (10)$$

脱硝された NO の分子数 N_d [個/s] とし、脱硝分子効率 [%] を次式で定義する。

$$\eta_N = N_d / N_A \times 100 \quad (11)$$

すなわち、 η_N はエキシマランプで活性化されたアンモニア分子数 N_A のうち何%が脱硝反応に利用されたかを示す。

Fig.7 に、 N_A に対して η_N をプロットした。同図には、(7)式

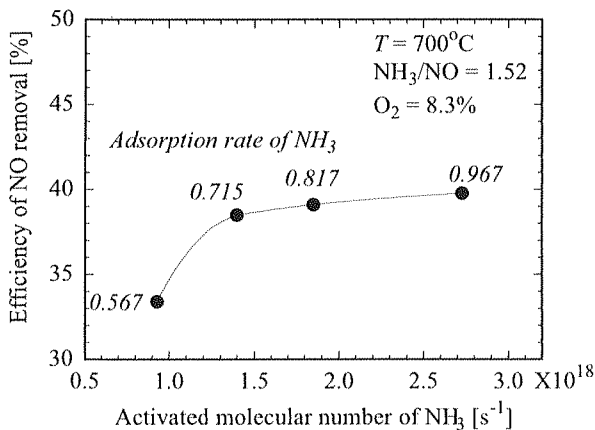


図7 活性化アンモニア分子数と脱硝分子効率の関係
Fig.7 Relation between activated ammonia and molecular efficiency of NO removal.

で計算された NH₃ の光吸収率も斜体字で示した。

活性化アンモニア分子数が増加すると脱硝分子効率も増加する傾向にあるが、脱硝分子効率は 40%程度で頭打ちになった。これは、活性化されたアンモニア分子と NO 分子の混合が反応を支配 (反応律速) していると考えている。すなわち、本実験条件では、モデルガスの流れの途中から活性化アンモニアガスを供給しているが (Fig.1)、どちらも流速が非常に遅く (層流)、ガスの拡散と熱の対流のみでガスが混合している反応場 (拡散混合) である。そのため、ガス混合が脱硝率を支配し、活性化アンモニア分子をいくら多量に吹き込んでも、ガス混合速度が遅いために脱硝率は増加せず、脱硝分子効率も頭打ちになったと考察される。

今後、モデルガスと活性化アンモニアをあらかじめ混合 (予混合) した反応場で同様の実験を行い、Fig.7 の特性を確認する。

4. 結言

172nm 真空紫外線で励起・改質したアンモニアガスは、熱的脱硝法よりも低温で脱硝効果があり、かつ脱硝率は非常に高くなることがわかった。また、大気圧プラズマを用いたラジカルインジェクション法の脱硝率と比較しても、700°C以上では、ほぼ同等の特性を示した。

脱硝率に及ぼす NH₃/NO モル比、酸素濃度、活性化アンモニア分子数の影響を調べ、考察した。

謝辞

本研究は、科学技術振興機構・研究成果最適展開支援事業 A-STEP (フィージビリティスタディステージ探索タイプ、平成 22 年度) によって実施された。ここに記し、謝意を表す。

使用記号

q	ランプ出力 [W/cm ²]
h	プランク定数 [J·s]
ν	振動数 = c/λ [1/s]
α	NH ₃ の吸収係数 [1/(atm·cm)]
C	NH ₃ 分率 [-]
d	光路幅 [cm]
F_R	NH ₃ 供給速度 [L/s, at 0°C, 1 atm]

文 献

- (1) S. Kambara, Y. Kumano, K. Yukimura, *IEEE Trans. Dielect. Elect. Ins.*, 16,(2009) 778.
- (2) K. Yukimura, K. Kawamura, T. Hiramatsu, H. Murakami, S. Kambara, H. Moritomi and T. Yamashita: *Thin Solid Film*, 515 (2007) 4278..
- (3) K. Yukimura, T. Hiramatsu, H. Murakami, S. Kambara, H. Moritomi, T. Yamashita, *IEEE Trans. of Plasma Sci.*, 34 (2006) 235.
- (4) K. Yukimura, K. Kawamura, S. Kambara, H. Moritomi, T. Yamashita: *IEEE Trans. of Plasma Sci.*, 33 (2006) 763.
- (5) S. Kambara, Y. Kumano, H. Moritomi, I. Nagao, K. Yamamoto, K. Yukimura, T. Maruyama; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, Part 1 (2005) 1427
- (6) 阿部, 渡辺, 神原, 守富, 行村, 電気学会研究会資料, PST-09-68 (2009)