

320 大気圧プラズマで励起したアンモニアの酸化特性

Oxidation Characteristics of Ammonia Excited by Atmospheric Pressure Plasma

○学 早川 幸男 (岐阜大) 正 神原 信志 (岐阜大)
正 増井 芽 (アクトリー) 正 隈部 和弘 (岐阜大)
正 守富 寛 (岐阜大)

Yukio HAYAKAWA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.
Shinji KAMBARA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.
Megumi MASUI, Actree Co., Ltd., 375 Hakusan, Ishikawa
Kazuhiro KUMABE, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.
Hiroshi MORITOMI, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.

A unique SNCR system by excited ammonia injection using an intermittent dielectric barrier discharge (DBD) has been developed to remove NOx from an incinerator. However, the NOx reduction mechanisms are not elucidated so far. In this paper, nitric oxides formation was investigated in excited NH₃-O₂-N₂ system. Hydrogen concentrations at the plasma reactor and NOx concentrations at the reactor exit were measured to characterize chemical species generated by DBD. Hydrogen concentrations were increased with an increase of the applied voltage and residence time of NH₃/Ar gas mixture in the plasma reactor. In oxidation of excited NH₃, NOx was generated above temperature of 600°C. Behavior of NOx formation in experiments was compared with calculation results by elementary reaction analysis based on Miller & Bowman mechanism.

Key Words: SNCR, Ammonia, Oxidation, NOx formation, Radical injection

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¹⁻⁴⁾。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励起・分解し、NOの除去に有効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高効率脱硝を行うものである。本脱硝法は、従来のプラズマ利用脱硝法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、電力消費量が極めて少なくなることに加え、装置が小型で単純な点、冷却水を必要としないことなどの実用における利点を有する。

ラジカルインジェクション法では、600°C以上で脱硝反応が開始し、温度が高いほど低電圧で高脱硝率が得られる特性を示す。これまで、酸素濃度の影響、NH₃/NOモル比の影響、プラズマ内アンモニア濃度の影響について実験的に検討してきたが、その脱硝反応機構を解明するまでには至っていない。脱硝反応機構を解明するためには、まず、大気圧プラズマ出口から反応場に供給される化学種の定量的な解明が重要となる。

本研究では、大気圧プラズマ内でNH₃が励起・分解されると、N₂H₂やN₂H₄、H₂が生成すると仮定した。そして、これ

らを酸化し、NOに転換させることによってN₂H₂やN₂H₄の生成挙動を把握することを試みた。すなわち、容易に測定可能なH₂をトレーサーとして、素反応解析を通じてプラズマ出口の化学種を推定することを試みた。

本報告では、プラズマの印加電圧とプラズマ内NH₃/Ar混合ガスの滞留時間を変化させ、プラズマ出口ガス中の水素濃度を測定しながら、それを酸化した時のNO濃度を追跡した。これらのデータをもとに素反応解析を行い、プラズマ出口ガスの化学種(N₂H₂やN₂H₄)について検討した。

2. 実験装置および実験方法

Fig.1に実験装置を示す。装置は、酸化ガス(Air/N₂)供給系、脱硝ガス(NH₃/Ar)供給系、ガス予熱部、プラズマリアクター、ガス混合室、反応部、高電圧パルス電源、NOx/O₂、N₂O分析装置、H₂濃度測定用ガスクロマトグラフ(マイクロGC)より構成されている。

プラズマリアクターは石英製円筒二重管構造であり、外筒外径61mm(厚さt=2mm)、内筒外径50mm(t=2)、長さ360mmの石英管であり、ギャップ長1.5mmである。澤藤電機製高電圧パルス電源を用いて、誘電体バリア放電(DBD)により大気圧プラズマを発生させた。高電圧電極(SUS316)は

内筒石英管に挿入し、接地電極 (SUS316 パンチングメタル) は外筒周囲に巻き付けた。接地電極の長さは 360 mm であり、プラズマはこの間で発生する。

脱硝ガスをプラズマリアクターに流し、周波数 10 kHz 一定のもと印加電圧を 3–15 kV に変化させ、O₂ 濃度を 2.1% または 8.3% とした酸化ガスに吹き込んだ。プラズマリアクター出口のガスの一部をマイクロ GC に導き、水素濃度を測定した。酸化ガスは予熱ヒーター部で 500°C に予熱したが、この温度では脱硝ガスの酸化は起こらない。反応ヒーター部温度を 500–850°C に変化させ、NO_x、N₂O の生成濃度を測定した。脱硝ガス流量は 0.2–0.8 L/min に変化させたが、酸化ガスと脱硝ガスの合計流量は 3.0 L/min 一定とした。

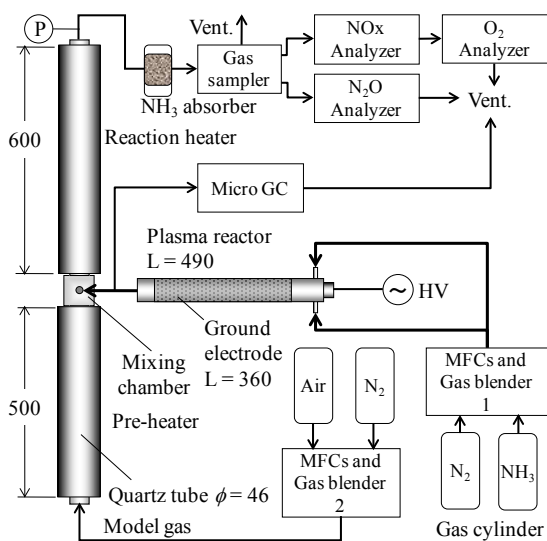


Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

3. 実験結果および考察

3.1 プラズマリアクターでのH₂生成挙動

Fig.2 は、脱硝ガス NH₃ 濃度を 4840 ppm とし、NH₃ 流量を変化させた時のプラズマリアクター出口水素濃度を印加電圧をパラメータとして示した図である。水素濃度は、脱硝ガス流量を増加とともに減少すること、すなわちプラズマリアクター内における脱硝ガス滞留時間が短くなるほど水素濃度は減少することがわかった。また、印加電圧の増加とともに水素濃度は増加することがわかった。

水素は、(1)–(3)式のように NH₃ が NH₂ や NH ラジカルとなる過程で生成すると考えられる。これより、Fig. 2 の結果は、単位時間、NH₃ 1 モルあたりに投入された電力 (W/mol-NH₃·s) が高くなるほど水素濃度が高くなったと説明できる。

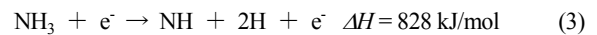
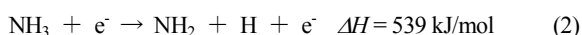
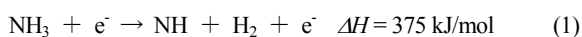


Fig. 3 は、Fig. 2 の結果を印加電圧と水素濃度の関係として示した図である。脱硝ガス流量 0.2 L/min に注目すると、印加電圧 12 kV 以上で水素濃度が 5800 ppm 程度で一定となることがわかった。これは、(1)–(3)の転換率が、ある投入エネルギーで飽和することを示している。

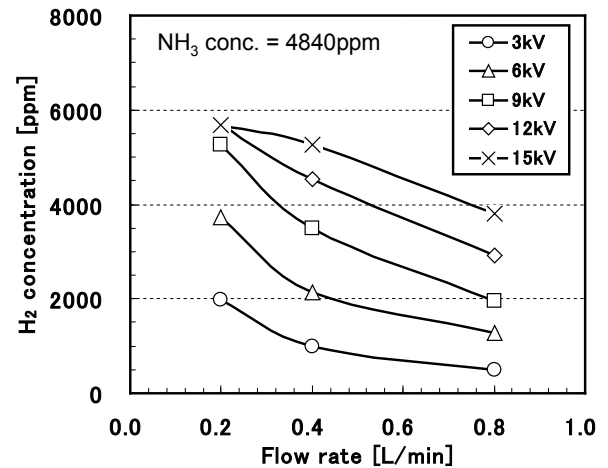


Fig. 2. Effect of flow rates of reduction agent (NH₃/Ar) and applied voltages on hydrogen concentration at the plasma reactor exit.

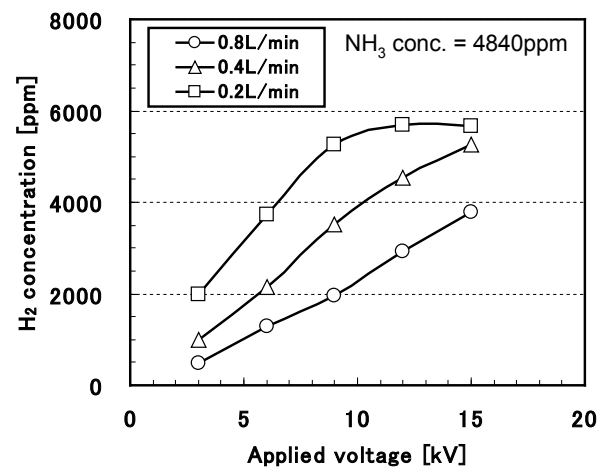


Fig. 3. Variation of hydrogen concentration as a function of a applied voltages.

3.2 プラズマ励起NH₃の酸化実験

Fig. 4 は、印加電圧 3.5–12 kV で NH₃ をプラズマで励起し、その励起ガスを反応温度 500–800°C で酸化した時の NO 生成濃度の変化である。ここでプラズマリアクターに供給した NH₃ 濃度は 791 ppm、酸素濃度は 8.3% である。図中にはプラズマ励起しない場合 (印加電圧 0 kV) のデータもプロットしてある。この実験では、NH_i ラジカルが生成するほど、NO 濃度が増加する傾向になるものと推定している。

Fig. 4 を見ると、NO は 650°C 以上で生成すること、印加電圧を変化させると、ある印加電圧で NO 生成濃度は最大となること、温度が高いほど最大 NO 濃度を示す印加電圧は低くなることからわかる。これらの挙動は、励起アンモニア (NH ラジカルや N₂H₄, N₂H₂) の酸化による NO 生成反応と、励起アンモニアと水素による NO 還元反応が逐次並列的に起きている結果と考えられる。

Fig. 5 にはラジカルインジェクション法による脱硝特性⁽⁴⁾を示すが、ある印加電圧で脱硝率は最大値を示すこと、温度が高いほど最大脱硝率を示す印加電圧は低くなっている。この現象は、Fig. 4 で示した NO 生成挙動とほぼ一致することがわかった。言い換えると、Fig. 4 で最大 NO 濃度を示す条件がラジカルインジェクション法で最大脱硝率を示す条件である。したがって、Fig. 4 の反応機構を検討することによって、Fig. 5 の脱硝反応機構も説明できると考えられる。

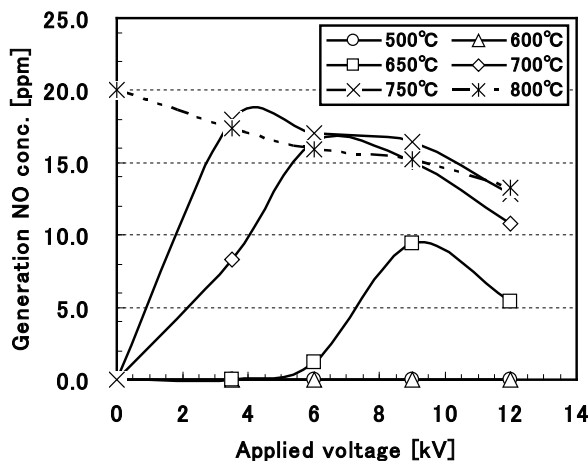


Fig. 4. Characteristics of NO formation in oxidation of excited ammonia by DBD.

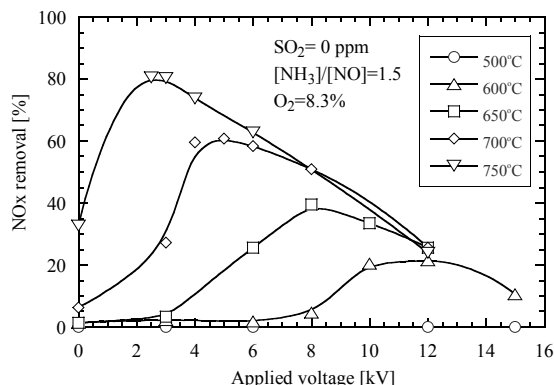


Fig. 5. Characteristics of NO removal by radical injection.

4. 励起アンモニアの酸化機構の検討

NO 生成の素反応計算には Miller & Bowman の NO_x 生成還元メカニズムを用いて、励起 NH₃ の酸化反応について素反応

計算を行った。計算には、汎用の化学反応機構解析ソフトウェアである CHEMKIN-PRO を使用した。反応器モデルにはプラグフローリアクター(PFR)を用い、初期条件として N₂, O₂, NH₃, H₂, NH 化学種の濃度を与えた。NH 化学種は(4)-(6)式により生成する N₂H₄ と N₂H₂ を想定し、実験で得られた水素濃度から各々の濃度を推定した。

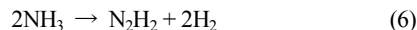
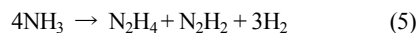
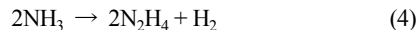


Fig. 6 は、(4)-(6)の反応を仮定した時の反応温度による NO_x 生成濃度の計算結果である。図中には、比較のため実験結果もプロットした。(6)式を仮定し、NH 化学種が N₂H₂ のみとした場合、NO は生成しないことが計算された。また、(4),(5)式を仮定すると、N₂H₄ が占める割合が高いほど NO 生成量が増加することが計算された。今回の仮定では、実験結果を完全にシミュレートできなかったが、水素をトレーサーとした励起アンモニアの酸化実験は、ラジカルインジェクション法での脱硝メカニズム解明の一步と言える。

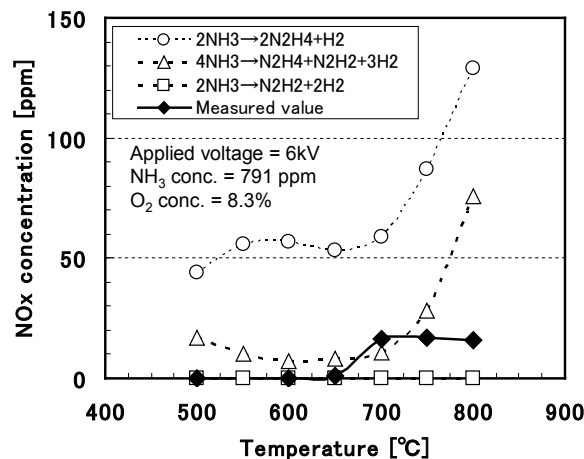


Fig. 6. Comparison between elemental reaction analysis and experimental results.

参考文献

- 1) K. Yukimura, K. Kawamura, T. Hiramatsu, H. Murakami, S. Kambara, H. Moritomi and T. Yamashita: *Thin Solid Film*, 515 (2007) 4278..
- 2) K. Yukimura, T. Hiramatsu, H. Murakami, S. Kambara, H. Moritomi, T. Yamashita, *IEEE Trans. of Plasma Sci.*, 34 (2006) 235.
- 3) K. Yukimura, K. Kawamura, S. Kambara, H. Moritomi, T. Yamashita: *IEEE Trans. of Plasma Sci.*, 33 (2006) 763.
- 4) S. Kambara, Y. Kumano, H. Moritomi, I. Nagao, K. Yamamoto, K. Yukimura, T. Maruyama; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, Part I (2005) 1427.