

DBD および VUV による励起アンモニアの組成

神原 信志 小貝 美江* (岐阜大学)

増井 芽 (アクトリー) 菱沼 宣是 (ウシオ電機) 守富 寛 (岐阜大学)

Composition of activated ammonia by DBD or VUV

Shinji KAMBARA, Mie KOKAI* (Gifu University)

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

Hiroshi MORITOMI (Gifu University)

Advanced selective non-catalytic reduction system (SNCR) by activated ammonia injection using a vacuum ultra violet (VUV) or a dielectric barrier discharge (DBD) have been developed for flue gas clean-up from combustors. In this paper, chemical compositions of the activated ammonia at DBD reactor exit and VUV reactor exit were investigated to elucidate NOx reduction mechanisms. Molecular ammonia diluted with argon was employed as deNOx agent. An increase of applied voltage in the DBD reactor caused increases of the decomposition of molecular ammonia. Molecular hydrogen and nitrogen were measured at the DBD reactor. The same behaviors were observed in the VUV reactor.

キーワード : DBD, VUV, アンモニア, 励起

(Keywords: DBD, VUV, Ammonia, Activation)

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おこなってきた⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。ラジカルインジェクション法とは、NH₃を大気圧プラズマ（誘電体バリア放電：DBD）で励起し、それを燃焼排ガスに吹き込むことにより、反応場で NO 除去に有効なラジカルを生成させ、高効率脱硝を行うものである。本法は、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こと、冷却水を必要としないことなどの利点を有する。

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。これは、DBD に NH₃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 といった安定化学種が生成し、それらが温度場で NH₃ラジカルを生成し、脱硝反応に寄与すると考えている。

一方、DBD 以外の方法により NH₃を励起する方法として、波長 172 nm の真空紫外光 (VUV) を照射する方法を最近見いだした⁽⁶⁾。NH₃ガスの光吸収係数は、Fig.1 に示すように 172 nm で 85 atm⁻¹cm⁻¹あり、NH₃分子はこの波長により励起され、NH や NH₂ といった活性化学種を生成すると考え

られる。この方法によるラジカルインジェクション脱硝法 (VUV 脱硝法) においても、DBD 脱硝法とほぼ同等の脱硝特性が得られた⁽⁶⁾。

本研究は、DBD 脱硝法と VUV 脱硝法の特性を比較することで、アンモニアラジカルインジェクションにおける脱硝反応機構を解明し、脱硝法の最適化を図ることを目的としている。その研究の第一段階として、本報では DBD 脱硝法と VUV 脱硝特性の比較、DBD/VUV リアクター出口のガス組成の比較を行った。

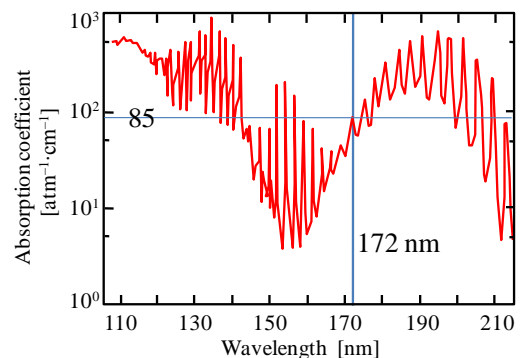


図1 様々な波長におけるアンモニアガスの吸収係数
Fig.1 Absorbtion coefficient of NH₃.

2. 実験装置および実験方法

〈2.1〉 DBD 脱硝実験装置

Fig.2 に DBD 脱硝実験装置の概要を示す。装置は、アンモニアガス (NH₃/Ar) 供給部, DBD リアクター, 高電圧パルス電源, 模擬排ガス (NO/O₂/N₂) 供給部, 模擬排ガス予熱部, 脱硝反応部, ガス分析装置から成っている。

DBD リアクターは石英製円筒二重管構造であり, 外筒外径 61 mm, 内筒外径 50 mm, 長さ 490 mm の石英管であり, ギャップ長 1.5 mm 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。

実験では, DBD リアクターに Ar 希釈のアンモニアガスを流した後, プラズマを点灯して励起アンモニアを生成し, それを模擬排ガスに混合した。所定の NO 濃度に調整された模擬排ガスは 500°C に予熱されて, ミキシングチャンバーで励起アンモニアと混合される。その後, 500–900°C に設定された反応管内で脱硝反応が起こる。

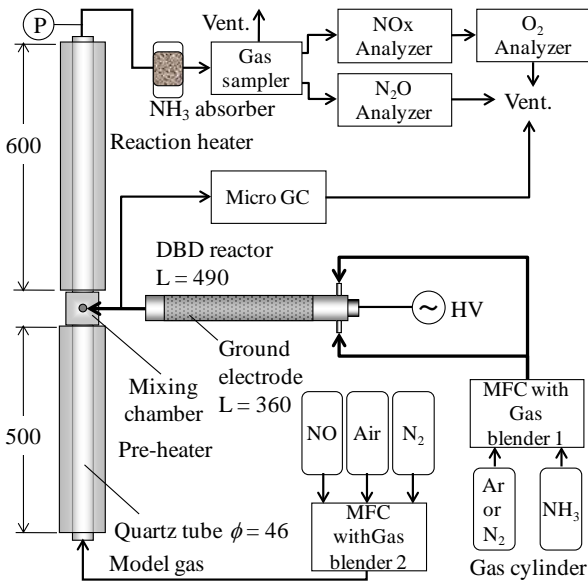


図 2 脱硝実験装置の概要

Fig.2 Schematic diagrams of experimental apparatus.

〈2.2〉 VUV 脱硝実験装置

VUV 脱硝装置は, Fig.2 に示した装置構成と同じであり, DBD リアクターを Fig.3 に示す VUV リアクターに置き換えた構成とした。

VUV リアクターは, 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窒素希釈のアンモニアガスが流れるようにした。アンモニアガスは, 円筒流路を下から上

に流れ, この間でガスに光が照射される。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。

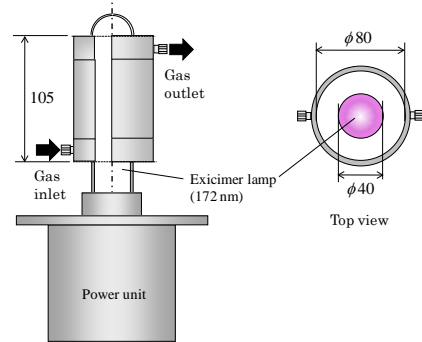


図 3 VUV リアクターの構造

Fig. 3 Configuration of the VUV reactor.

〈2.3〉 DBD/VUV 出口ガス組成の測定

DBD または VUV リアクター出口のガス組成 (NH₃, H₂, N₂) をガスサンプラー付き高速ガスクロマトグラフ (Agilent 3000A Micro GC, 検出器 TCD) で分析した (Fig.2)。分析に用いたキャピラリーカラムは, モレキュラーシーブ 5A (外径 0.32 mm, 長さ 10 m, 膜厚 25 μm) であり, カラム温度を 100°C としたとき, 分析時間は 60 秒であった。

出口ガス組成の測定は, アンモニアガスの濃度や滞留時間の影響を調べるために, 脱硝実験とは別のルーチンで行った。Table 1 には DBD リアクターの, また Table 2 には VUV リアクター出口のガス組成測定実験の条件を示した。

表 1 DBD 出口のガス組成測定実験条件

Table 1 Experimental conditions of gas analysis for DBD.

		Unit	1	2	3	4
Reactant gas	NH ₃ conc.	ppm	4900	4900	4900	4900
	NH ₃ flow rate	L/min	0.80	0.40	0.20	1.20
	Residence time	s	7.1	14.1	28.2	4.7

表 2 VUV 出口のガス組成測定実験条件

Table 2 Experimental conditions of gas analysis for VUV

		Unit	1	2	3	4
Reactant gas	NH ₃ conc.	ppm	4900	4900	4900	4900
	NH ₃ flow rate	L/min	0.31	0.46	0.31	0.46
	Ar flow rate	L/min	-	-	1.19	1.04
	Residence time	s	73.0	49.2	15.1	15.1
Total flow gas	NH ₃ conc.	ppm	4900	4900	1013	1503
	Flow rate	L/min	0.31	0.46	1.50	1.50

		Unit	5	6	7
Reactant gas	NH ₃ conc.	ppm	4900	4900	4900
	NH ₃ flow rate	L/min	0.62	1.03	1.86
	Ar flow rate	L/min	0.88	0.47	0.84
	Residence time	s	15.1	15.1	8.4
Total flow gas	NH ₃ conc.	ppm	2025	3365	3376
	Flow rate	L/min	1.50	1.50	2.70

3. 実験結果

(3.1) DBD 脱硝法と VUV 脱硝法の特性比較

Fig.4 に、模擬排ガス流量 2.7 L/min, NH₃/Ar 流量 0.3 L/min, 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。脱硝率は、DBD 脱硝法, VUV 脱硝法, 熱的脱硝法(Thermal)について示してある。

熱的脱硝法では、800°C 付近で急激に脱硝反応が開始するが、VUV 脱硝法では 600°C 程度から脱硝が始まり、反応温度の増加にともなって脱硝率は増加した。一方、DBD 脱硝法では、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率が高くなった。650°C 以上では VUV 脱硝法と DBD 脱硝法はほぼ同等の脱硝率を示した。

これより、DBD/VUV 脱硝法ともに、励起アンモニアが低温での脱硝に大きく寄与していることがわかる。

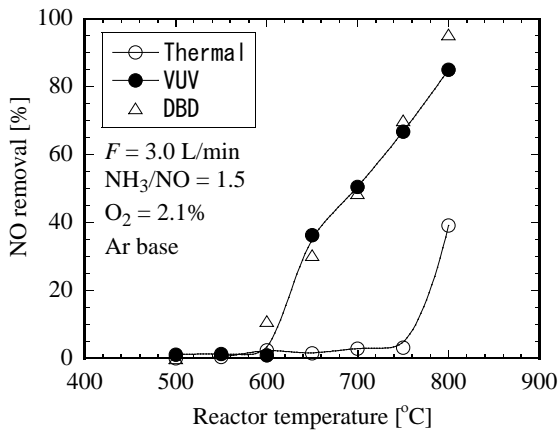
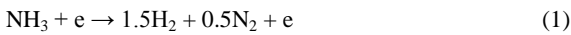


図 4 DBD 法, VUV 法, Thermal 法による脱硝特性の比較

Fig.4 NO removal characteristics by DBD, VUV, and thermal deNOx as a function of temperature.

(3.2) DBD リアクター出口ガス組成

Fig.5(a), (b), (c)は、印加電圧に対するアンモニア分解率(a), 水素転換率(b), 窒素転換率(c)の変化を NH₃/Ar ガス流量をパラメータとして示した図である。分解率と転換率の計算は、以下の総括反応を基準とした。



すなわち、NH₃ 分解率 D_{NH_3} [%], H₂ 転換率 C_{H_2} [%], N₂ 転換率 C_{N_2} [%]は、次式で算出した。

$$D_{\text{NH}_3} = \frac{([\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_3]_1)}{[\text{NH}_3]_0} \times 100 \quad (2)$$

$$C_{\text{H}_2} = \frac{[\text{H}_2]}{(1.5 \times [\text{NH}_3]_0 \times D_{\text{NH}_3})} \times 100 \quad (3)$$

$$C_{\text{N}_2} = \frac{[\text{N}_2]}{(0.5 \times [\text{NH}_3]_0 \times D_{\text{NH}_3})} \times 100 \quad (4)$$

ここで、[NH₃]₀は DBD リアクター入口の NH₃ 濃度[ppm], [NH₃]₁は DBD リアクター出口の NH₃ 濃度[ppm], [H₂], [N₂]はそれぞれ DBD リアクター出口の H₂ 濃度[ppm], N₂ 濃度

[ppm]である。

印加電圧の増加およびガス流量の減少にともなって NH₃ 分解率は増加した (Fig.5(a)). 特に、ガス流量 0.2 L/min, $V_{pp} = 15$ kV において NH₃ は 100% 分解された。これは、単位時間、単位 NH₃ モルあたりに投入された電力 (滞留エネルギー密度: W/mol-NH₃·s) が増加するほど NH₃ 分解率が高くなったものと説明できる。

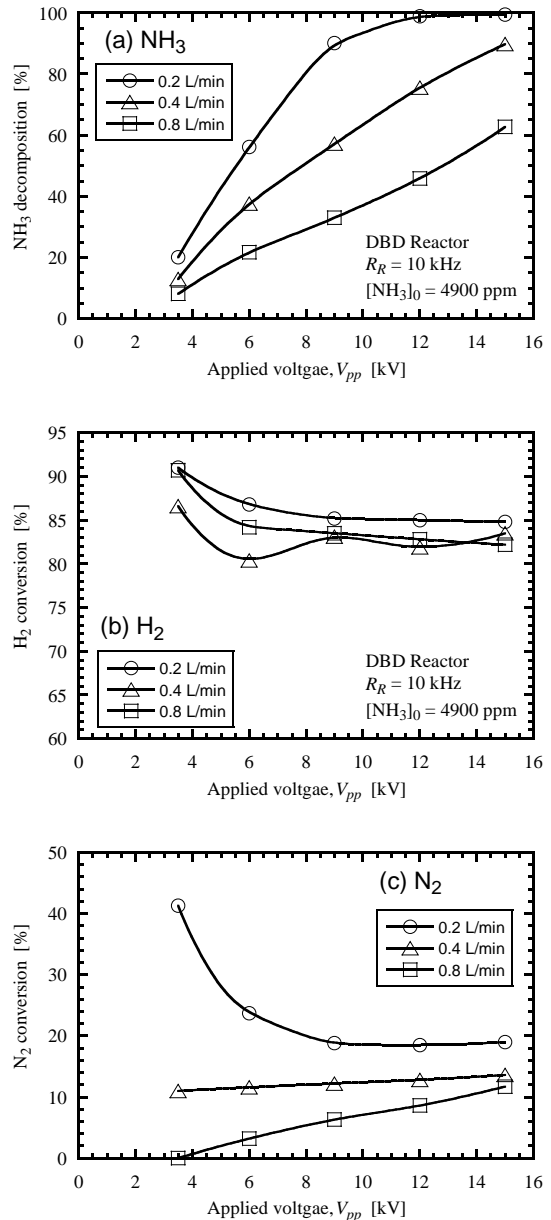


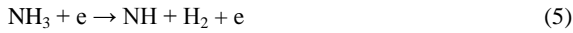
図 5 DBD リアクター出口の励起アンモニアの組成

(a) NH₃ 分解率, (b) H₂ 転換率, (c) N₂ 転換率

Fig.5 Chemical composition of excited ammonia at the DBD reactor exit. (a) NH₃ decomposition, (b) H₂ conversion, (c) N₂ conversion.

一方、Fig.5(b)からわかるように、水素転換率 (分解した NH₃ が H₂ に転換した割合) は 80-90% の範囲にあり、分解し

た NH₃ の大部分は水素に転換していることがわかった。これは例えば(5)式の分解反応として考えられる。しかし、印加電圧が高くなるほど水素転換率は低下する傾向が見られたことから、印加電圧が高くなると、例えば(6)式の分解反応が開始し、(7)式で N₂ が生成するものと考えられる。



次に Fig.5(c)を考察する。窒素転換率は、ガス流量 0.4–0.8 L/min では印加電圧の増加とともに増加し、(6)、(7)式による窒素の生成反応が起こったものと説明できるが、ガス流量 0.2 L/min ではその逆の挙動を示した。これについては、今後さらに考察する予定である。

Fig.6 は、DBD リアクター出口の励起アンモニアを化学種別の組成割合として、印加電圧ごとに示した図である（ガス流量 0.8 L/min）。組成割合としてみると、印加電圧が高くなるほど H₂ と N₂ の割合が増加し、さらにわずかではあるが、不明（Unknown）の生成物も存在すると推定された。

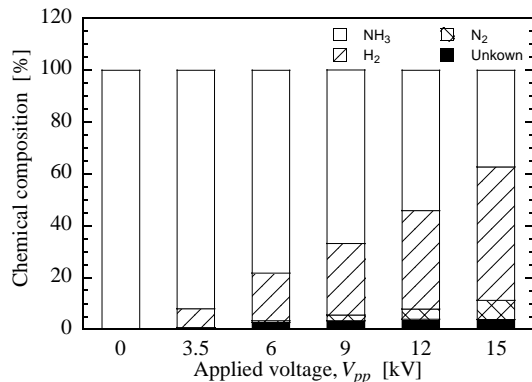
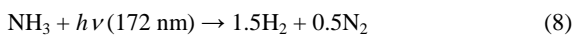


図6 DBD リアクター出口のガス組成

Fig.6 Chemical composition of excited ammonia at the DBD reactor exit.

(3.3) VUV リアクター出口ガス組成

VUV リアクター内に NH₃ を通過させると、以下の総括反応により H₂ や N₂ が生じると考えられる。



DBD リアクターの場合、印加電圧、周波数、NH₃ ガス流量、NH₃ 濃度を变化させることによって滞留エネルギー密度を变化させることができるが、VUV リアクター (Fig.3) の場合はエキシマランプを1本しか持っていないため、NH₃ ガス流量と NH₃ 濃度のみを变化させることによって滞留エネルギー密度の变化が可能である。

Fig.7 は、(NH₃ ガス濃度) × (NH₃ ガス滞留時間) を関数に、VUV リアクター出口における水素濃度の変化を示した図である。現在のところ、VUV 出口の NH₃ 濃度の測定値が

不安定であるため、ここでは水素濃度として示す。この図より、NH₃ ガス流量が少なく NH₃ 濃度が高いほど、すなわちアンモニアに寄与する光子エネルギーが高いほど、NH₃ は分解し、H₂ が生成するものと考えられる。

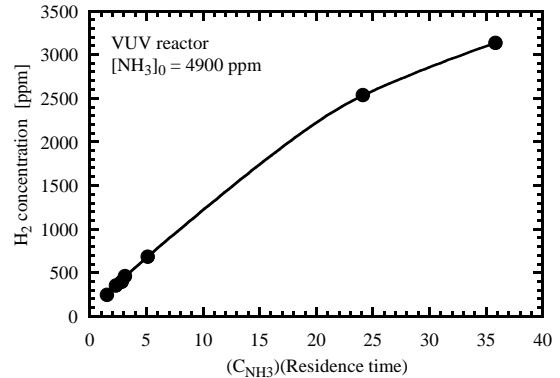


図7 VUV リアクター出口での水素濃度

Fig.7 Hydrogen concentration at the VUV reactor exit.

4. 結言

DBD リアクター出口の励起アンモニアの化学組成は、主に未反応アンモニア、分解生成物である水素・窒素であることがわかった。NH₃ 分解率、H₂ 転換率、N₂ 転換率は、印加電圧の影響を強くうけることがわかった。

VUV リアクター出口の励起アンモニアも同様に H₂ を生成した。NH₃ ガス流量が少なく NH₃ 濃度が高いほど、すなわちアンモニアに寄与する光子エネルギーが高いほど、NH₃ は分解し、H₂ が生成するものと考えられる。

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.
- (5) S. Kambara, Y. Kumano, K. Yukimura, *IEEE Trans. Dielect. Elect. Ins.*, **16** (2009), 778.
- (6) 神原, 近藤, 早川, 増井, 菱沼, 電気学会プラズマ研究会資料, PST-10 No.65-66-68-69.71-85 (2010), 29.