

アンモニアラジカルインジェクションによるNO_x除去において酸素を混入した場合のNO除去に及ぼす影響

山本 極, 河村賢介, 行村 建 (同志社大学)
神原信志, 守富 寛 (岐阜大学), 山下 亨 (出光興産)

Influence affect NO removal at the time of mixing oxygen by ammonia radical injection .

K.Yamamoto, K.Kawamura, K.Yukimura* (Doshisha University), S.Kambara, H.Moritomi (Gifu University)

T.Yamashita (Idemitsu Kosan Co.,LTD)

Abstract

We developed the ammonia radical injection system for converting NO into harmless products, where the radicals are generated in a separate chamber from NO flow chamber. Until now, we experimented on the condition that only NO gases are contained. In this report, From the view point that real exhaust gases are contained oxygen, we experimented on the condition that oxygen are contained at the concentration of 10 %. As a result we can obtained sufficient NO removal rate at the oxygen concentration of 10 %. However, at the value NO removal rate is maximum, the problem that N₂O are generated is occurred.

キーワード：高濃度 NO 除去, 誘電体バリア放電, アンモニアラジカル

Key words : High concentration NO removal, Dielectric barrier discharge, Ammonia radical

1. はじめに

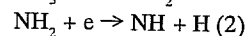
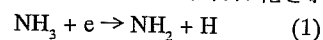
窒素酸化物の処理方法には直接NO_xガスをプラズマ化して分解する方法をはじめとして、プラズマによりラジカルを生成し分解する方法などいくつかの方法がある。われわれは高効率脱省を目的とし、アンモニアラジカル生成を誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge, DBD) により行い NO_x ガス流体の中に注入 (インジェクション) する方式を開発している。これまでの研究 [1] で最適化を図った結果、最大で 140 g/kWh の脱硝エネルギー効率を得た。この方式の特徴として、DBD 発生装置が小型であり、NO_x 流体管の径 (大きさ) の違いによっては複数本の設置を行うことができるため対象とする装置への適用が容易であること、すなわちスケールアップが容易であることがあげられる。また、DBD 生成のための電源としては、プラスチック素材の改質において定常高周波印加より間欠型印加のほうが優位であるとの結果に基づいて、間欠型正弦 2 波パルス電源を採用している。

これまで、より高い除去効率の達成を目的とし NO の濃度を高くして NO 除去実験を行ってきた。しかし今回は実ガスには酸素も含まれるという観点から NO の濃度は 200 ppm に固定し 10 % の酸素を混入して除去実験を行った。

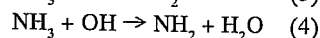
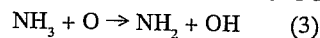
2. NO_x 処理における酸素の効果

ここでは、NO_x脱硝の過程において酸素が及ぼす影響について概説する。

まず、基本的にはラジカルインジェクタ内でプラズマによりアンモニアがラジカル化される。

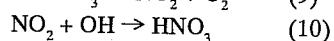
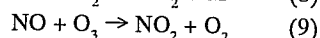
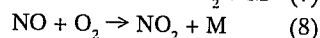
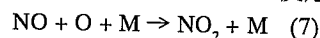


ここに酸素が存在する場合は以下のような過程によってもラジカルが生成されると考えられる。



上に示した反応過程において特徴的なのは式 (3) と (4)、(5) と (6) の関係のように反応過程において生成された OH が再び NH₃ と反応してラジカルを生成するという連鎖反応が起こっている点である。これにより酸素が存在することによりより効率的に NH₃ ラジカルが生成されることが期待できる。

次に、酸素が存在することにより NO₂ が容易に生成されることが考えられる。生成された NO₂ は OH 基、NH₃ と反応することにより最終的に固形物である硝酸アンモニウムとして取り出される。その反応過程を下に示す。



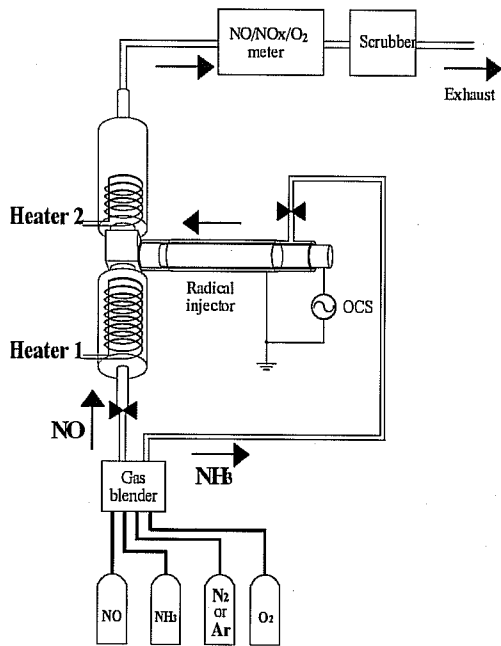
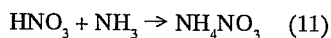
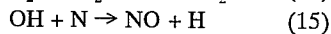
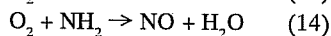
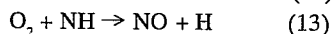
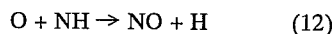


図1 実験装置図

Fig.1 Experimental apparatus.



最後に、酸素が存在することによる影響としてNO除去に関するものだけではなく以下に示すようなNO再生のプロセスも考えられる。



3. 実験方法

3.1 実験装置

実験装置の概略図を図.1に示す。NOガスはN₂希釈で3000ppmの物を、NH₃ガスはAr希釈2700ppmの物を、またO₂ガスはN₂希釈で21%の物をそれぞれ用いた。これらのガスをガスブレンダーで純N₂ガス、純Arガスと混合することによりNOガス、NH₃ガス、O₂ガスの流量、濃度をそれぞれ調整した。ここでNO、O₂の濃度は以下に示す式で定義した。

$$\text{NO}(\text{O}_2) \text{ 濃度} = \frac{\text{NO}(\text{O}_2) \text{ ガスボンベ濃度} \times \text{NO}(\text{O}_2) \text{ ガス流量}}{\text{ガスの総流量}}$$

NOガスとO₂ガスを直径50mm長さ1.3mmの反応管に流し、NH₃ガスは放電管(ラジカルインジェクタ)を通しラジカル化して反応管に注入した。今回はの実験においてはNO濃度は200ppmで固定とした。この方式により各条件においてNO除去率を比較することが可能であるが、デメリットとして除去対象となるNOの濃度が少ないため高い効率が期待できないということがある。従って今回は除去率のみに目的を絞って測定を行った。反応管に流したNO、NO(NO+NO_x)、N₂Oガスの濃度の変化を反応管排気側に設置したNO_x-N₂O測定器(堀場製作所製ES-C510SS, VIA-510型)により調べることでNO_xの除去率を測定した。NO_x除去率は次式で定義した。

$$\text{NO}_x \text{ 除去率} = 1 - \left(\frac{\text{流出側のNO}_x \text{ 濃度}}{\text{流入側のNO 濃度}} \right)$$

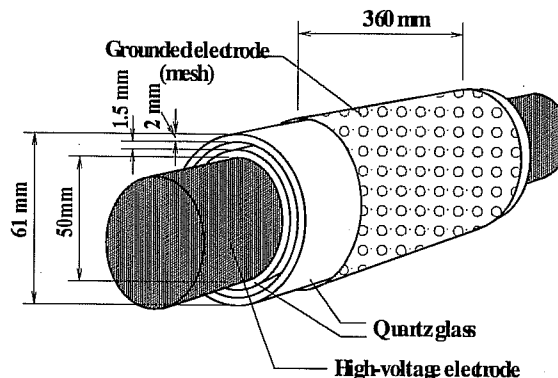


図2 ラジカルインジェクタ

Fig.2 Radical injector.

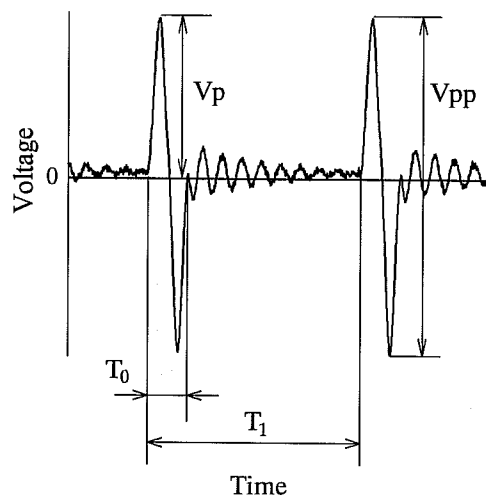


図3 OCS電源電圧波形

Fig.3 Waveform of one cycle sinusoidal power source.

)また、反応管からの排気ガス中に含まれるNH₃ガスは測定後水シャワーによるスクラバーを通して除去した。

ラジカル熱反応による脱硝も期待される。反応速度の影響を調べるためヒーターの温度を0~950℃まで変化させることができるようになっている。本報告において条件として設定してある温度はこのヒーターの設定温度である。加熱部分は図1に示したとおりヒーター1に当たるNOガス流入部からラジカル混合部分までの450mmとヒーター2にあたる混合部分直後から280mmの部分である。

3.2 ラジカルインジェクタ

ラジカルインジェクタ(ラジカル生成装置)には図2に示すような放電管を用いた。同軸型の2つの電極に密着させて、内径57mm(厚さ2mm)の外筒と外径54mm(厚さ2mm)の内筒の2つの誘電体(絶縁体)を同心円状に設置し、誘電体間の幅1.5mmのギャップにおいて誘電体バリア放電を発生させた。外筒の外側の電極として鉄製のメッシュ、内筒の内側の電極には直径50mmのSUS304製の円筒を用いた。プラズマ発生源として、間欠パルスを用いたため冷は不要であった。

高周波高電圧電源として、正弦2波からなるインパルス型電源(ハイデン研究所製PHF-2K-2V型)を用いた。図3

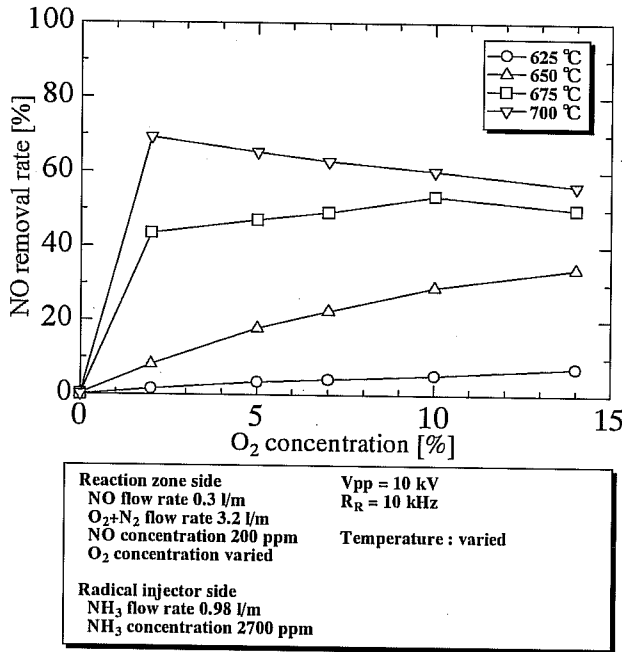


図4 ヒーター温度を変化させた場合の各酸素濃度におけるNO除去率
 Fig.4 NO removal rate at varying the heater temperature as a function of oxygen concentration.

にその印加電圧波形の概要を示す。T₀=10 μsを一定の繰り返し周期T₁で印加する。本電源をOCS(One-Cycle Sinusoidal)電源と称する。T₁の逆数は1秒あたりの繰り返し数R_Rに相当する。また印加電圧の最大値と最小値の差をV_{pp}とした。

4. 実験結果

4.1 各酸素濃度における温度の違いによる除去率の変化

図4に酸素濃度0、2、5、7、10、14%の各酸素濃度で温度を変化させて除去率を測定した結果を示す。この際ガスの滞留時間がNO除去に及ぼす影響を考え純窒素ガスを加えて調整することによりガスの総流量を一定にしNOガスの濃度も200 ppmと一定とした。0~600 °CまではNOは全く除去されなかった。そしてこの図から見て取れるように600 °Cを超えてからNOが除去され始め温度の増加とともにNO除去率は上昇する。700 °Cを超えてからは電圧を印加しなくても熱反応のみでNOが除去されてしまった。700 °C以上では電圧を印加すると電圧の増加と共に除去率は悪くなっていく[3]だけであるので、ここでは700 °Cを採用し以降は酸素濃度10%においてラジカルの濃度、流量、繰り返し数をそれぞれ変化させそれらの変化が除去率に及ぼす影響について測定を行った。

4.2 アンモニア流量を変化させた場合のNO除去率とN₂O生成量

図5-(a)、図5-(b)にNO流量0.4 l/m、O₂流量3.0 l/mで固定しNH₃とN₂の合計流量2.6 l/mとしこの範囲内でNH₃とN₂の流量を増減しアンモニアの流量を変化させてNO除去率とN₂O生成量測定した結果を示す。ここで総流量は6.0 l/mでありNO流量、O₂流量は固定であるのでそれらの濃度はどのようなNH₃流量の条件の元でもNOの濃度

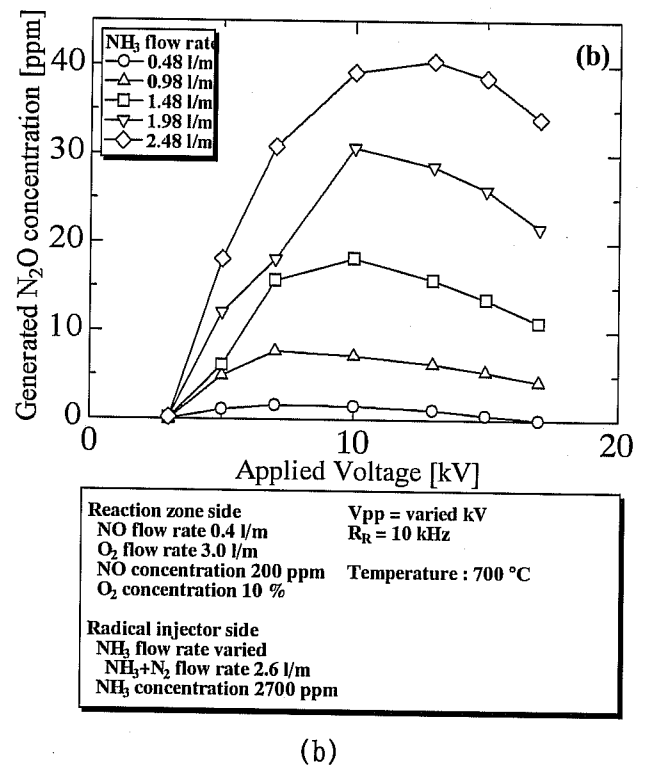
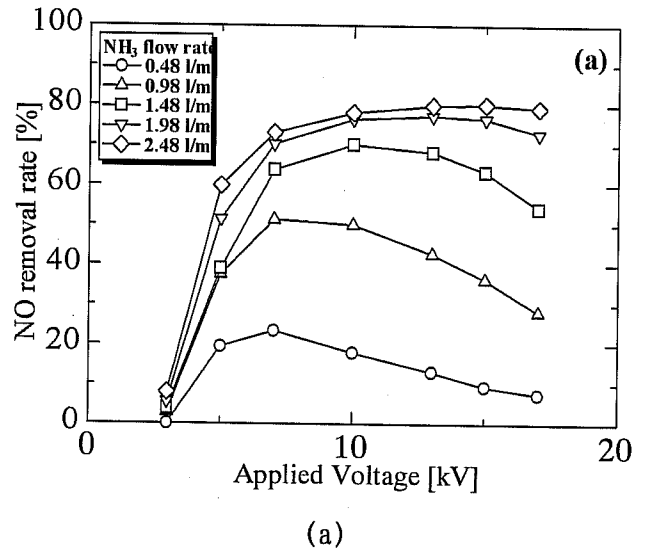
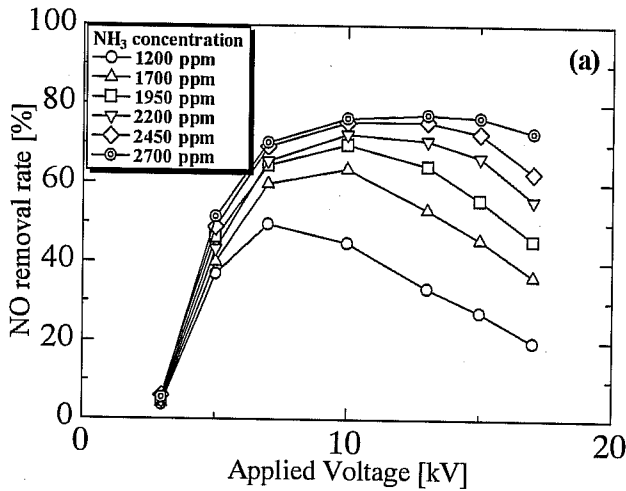


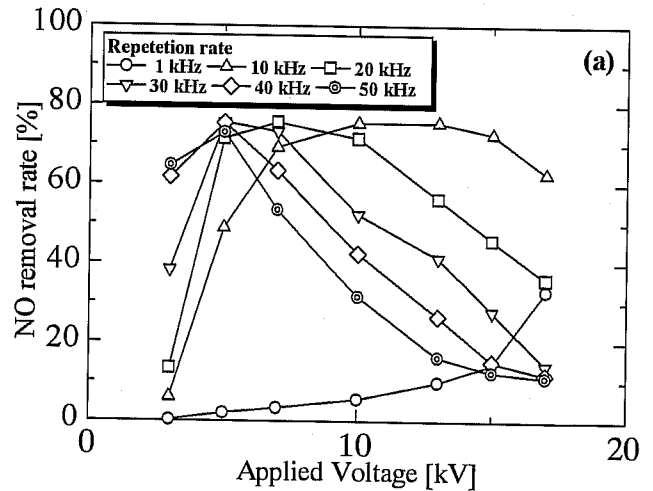
図5 アンモニア流量を変化させた場合のNO除去率 (a) と N₂O生成量 (b)

Fig.5 NO removal rate (a) and N₂O generation (b) at varying NH₃ flow rate as a function of applied voltage.

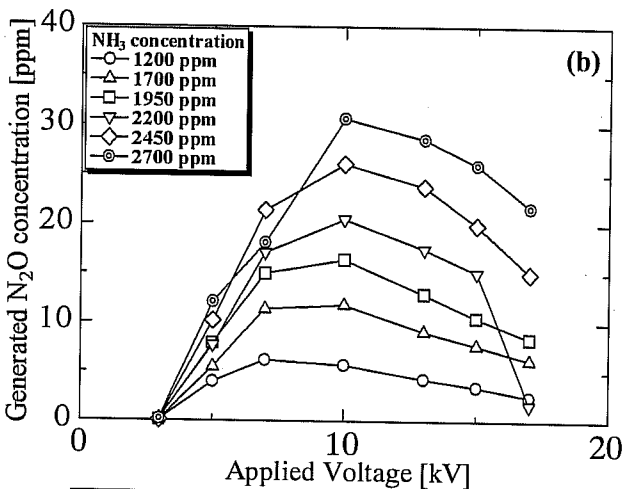
は200 ppm、O₂の濃度は10%で一定である。まずNO除去率については、NH₃流量が増加するにつれて大きくなっている。またNH₃流量が0.48、0.98 l/mの場合は7 kV、1.48 l/mの場合は10 kV、1.98 l/m、2.48 l/mの場合は13 kVとNH₃の流量が増加するにつれてNO除去率が最大となる印加電圧が大きくなっている。これは、NH₃の流量が大きくなるということはNH₃の分子量が多くなるということなので一つ一つのアンモニア分子がラジカル化されるのに足るエネルギーが投入されるためにはより大きな電圧が必要になったためと考えられる。またどのNH₃流量の場合にもNO除去率が最大となった以降は除去率が徐々に悪くなって



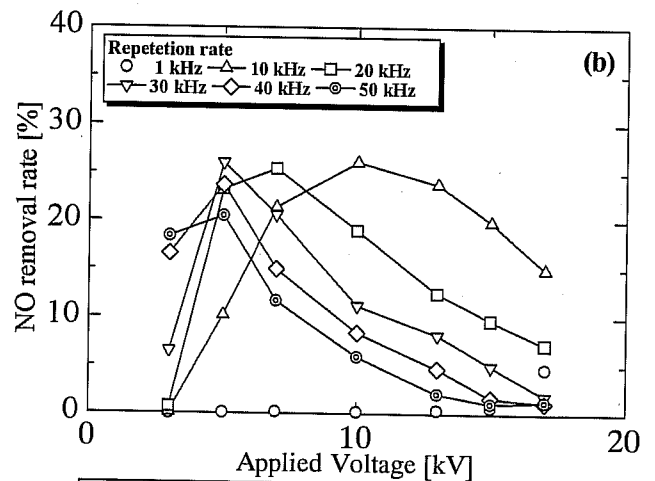
(a)



(a)



(b)



(b)

Reaction zone side	Vpp = varied
NO flow rate 0.4 l/m	R _R = 10 kHz
O ₂ flow rate 3.0 l/m	Temperature : 700 °C
NO concentration 200 ppm	
O ₂ concentration 10 %	
Radical injector side	
NH ₃ flow rate 1.98 l/m	
NH ₃ +N ₂ flow rate 2.6 l/m	
NH ₃ concentration varied	

Reaction zone side	Vpp = 10 kV
NO flow rate 0.4 l/m	R _R = varied
O ₂ flow rate 3.0 l/m	Temperature : 700 °C
NO concentration 200 ppm	
O ₂ concentration 10 %	
Radical injector side	
NH ₃ flow rate 1.98 l/m	
NH ₃ +N ₂ flow rate 2.6 l/m	
NH ₃ concentration 2450 ppm	

図6 アンモニア濃度を変化させた場合の
NO除去率 (a) と N₂O生成量 (b)

Fig.6 NO removal rate (a) and N₂O generation (b) at varying NH₃ concentration as a function of applied

図7 繰り返し数を変化させた場合の
NO除去率 (a) と N₂O生成量 (b)

Fig.7 NO removal rate (a) and N₂O generation (2) at varying repetition rate as a function of applied voltage.

いっ
ている。これはNO除去率が最大値を得る電圧がそれぞれの条件における電圧の最適値であり、それ以降は過剰な電力の投入によりNH₃がNH₂から反応確率の悪いNHまで分解されていたりまたNOが再生成されているためと考えられる。次にN₂O生成量についてであるが、このグラフから見て取れるようにNO除去率が最大となる電圧値においてN₂O生成量も最大となっている。しかし、NO除去率がNH₃流量が大きくなるにつれて徐々に飽和傾向を示しているの

に対して、N₂O生成量についてはそのような傾向は見られずNH₃流量が大きくなるにつれてN₂O生成量も多くなっている。

4.3 アンモニア濃度を変化させた場合のNO除去率とN₂O生成量

図6-(a)、6-(b)にNO流量0.4 l/m、O₂流量3.0 l/mで固定しNH₃とN₂の合計流量2.6 l/mとしこの範囲内でNH₃の濃度を変化させてNO除去率とN₂O生成量を測定した結果を示す。この場合も総流量は6.0 l/mでありNO流量、O₂流量

は固定でありNO濃度は200 ppm、O₂濃度は10%で一定としている。NH₃濃度を变化させた場合もNH₃流量を变化させた場合と同様のことが言える。まず、NH₃濃度が高くなるにつれてNO除去率は大きくなっている。またNH₃濃度の増加につれNO除去率が最大となる電圧は大きくなっている。この理由としてはNH₃流量変化の場合と同様に濃度が高くなる場合もアンモニアの分子量が多くなるということなので、より多くのアンモニア分子をラジカル化するためにはより大きな電圧が必要であるためと考えられる。またNO除去率最大値を得てからは徐々にNO除去率が悪くなっているが、これはNH₃までの解離およびNOの再生成がその理由と考えられる。N₂O生成量についてもNH₃流量変化の場合と同様にNO除去率が最大値を取る電圧でN₂O生成量も最大となり、またNH₃濃度が高くなるにつれてN₂O生成量も多くなっていく。

4.4 繰り返し数を変化させた場合のNO除去率とN₂O生成量

図7-(a)、7-(b)にNO流量0.4 l/m、O₂流量3.0 l/m、NH₃流量1.98 l/m、N₂流量0.62 l/m、NO濃度200 ppm、NH₃濃度2450 ppm、O₂濃度10%の条件下で繰り返し数を変化させながらNO除去率とN₂O生成量を測定した結果を示す。この結果から見て取れるように繰り返し数の変化によりNO除去率の最大値はほぼ変化していないが、最大値を得る電圧値が繰り返し数が高くなるにつれて小さくなっている。これは、繰り返し数が高くなるということは1秒あたりにアンモニアがプラズマにさらされる回数が多くなるということである。従って1サイクル当りのエネルギーが小さくても放電にさらされる回数が多くなる分より小さい電圧でNO除去が可能であると考えられる。また前節までと同様、NO除去率が最大値を得る電圧値でN₂O生成量が最大となっている。

5. まとめ

まず初めに酸素を混入した状態で温度を変化させNO除去率を測定したところ700℃において最高の除去率を得ることができた。この結果を受けてヒーター温度を700℃に設定し酸素濃度を10%としてNO除去率を測定したところラジカル剤であるアンモニア流量、濃度を变化させた場合はその流量、濃度を高くするにつれて最高除去率を得る印加電圧値が大きくなるという結果を得た。また最高値を得てからは印加電圧の増加と共にNH₃の過剰解離およびNOの再生成によりNO除去率は悪くなっていくという結果となった。また繰り返し数を変化させた場合は、NO除去率の最高値に変化はないが繰り返し数が高くなるほど最高とを得る電圧値が小さくなるという結果を得た。また全ての場合においてNOの除去率が最高となる値においてN₂O生成量が最大となるという結果を得た。このN₂Oガスは非常に有毒なガスであるのでこの生成を抑制する手段を考慮する必要があると考えられる。

参考文献

[1]I.Nagao, K.Yukimura, S.Kambara, T.Maruyama: "Optimum Conditions for De-NOx using Dielectric Barrier Discharge.", Material of Pulsed Power Technology, Material No. PPT-02-01(2002,3)

長尾一聖・行村建・神原信志・丸山敏郎:「誘電体バリア放電を用いたNOx除去の最適値」, 電気学会パルスパワー研究会資料, 資料番号 PPT-02-01(2002,3)

[2]K.Yamamoto, I.Nagao, K.Yukimura, S.Kambara, T.Maruyama: "Effect of oxygen for ammonia radical injection De-NOx using one-cycle sinusoidal high frequency power source." Material of Plasma Science and Technology, Material No.PST-02-39(2002,4) 山本極・長尾一聖・行村建・神原信志・丸山敏郎:「1サイクル正弦高周波パルスにより生成したアンモニアラジカルインジェクションNOx処理における酸素の効果」, 電気学会プラズマ研究会資料, 資料番号 PST-02-39(2002,4)

[3]K.Yamamoto, K.Kawamura, K.Yukimura, S.Kambara, H.Morotomi, T.Yamashita: "High Energy Efficiency of DeNOx for High Concentration NO Containing Oxygen." Material of Electric Discharge, Material No.ED-03-137(2003,10) 山本極・河村賢介・行村建・神原信志・丸山敏郎:「酸素を含む高濃度NO濃度領域における高効率脱硝」, 電気学会放電研究会資料, 資料番号 ED-03-137(2003,10)