

DBDアンモニアラジカルインジェクション法による高効率脱硝

河村賢介, 平松孝士, 行村 建 (同志社大学),

神原信志, 守富 寛, 熊野雄太 (岐阜大学), 山下 亨 (出光興産)

Efficient DeNO_x by ammonia radical injection by intermittent dielectric barrier discharge
K. Kawamura, T. Hiramatsu, K. Yukimura (Doshisha University), S. Kambara, H. Moritomi, Y. Kumano
(Gifu University), T. Yamashita (Idemitsu Kosan Co., LTD)

ABSTRACT

Ammonia radicals were produced in a radical injector, which is separate from that of NO flow, using an intermittent one cycle pulsed power source, and were injected into the NO flow field. The energy efficiency was optimized by varying the gap length of dielectric barrier discharge and ammonia flow rate in the radical injector. It was found that the energy efficiency was correlated by the residence energy density, which is defined as the product of residence time of the ammonia gas in the radical injector and power density consumed in the DBD plasma. Under the experimental conditions, the energy efficiency is increased with decreasing the ammonia flow rate. It is also found that there is an optimal gap length for denoting the maximum energy efficiency. Concretely, the maximum energy efficiency of 314 g/kWh was obtained at a gap length of 5 mm and at an ammonia flow rate of 0.83 l/min. From the relationship between the energy efficiency and DeNO_x rate, it is suggested that higher energy efficiency can be obtained at a lower ammonia flow rate.

キーワード：誘電体バリア放電、NO_x処理、アンモニアラジカル、滞留時間
 (Dielectric Barrier Discharge, NO_x removal, Ammonia radical, Residence time)

1. はじめに

我々は、石炭燃焼プロセスにおけるNO_xの高効率脱硝を目的とした脱硝システムを開発している。高繰り返し間欠1サイクルパルス誘電体バリア放電によって生成されたアンモニアラジカルの連鎖反応を利用しラジカルインジェクションNO_x処理システムである。間欠型パルス電源であるためプラズマへの投入電力の制御が容易であること、NOの流れの場とは別に設けられたプラズマ発生部(ラジカルインジェクタと称する)においてプラズマを生成するため、スケールアップが容易であることがあげられる。また、システムは対象とする排ガス温度は比較的高温であることも考慮して、NOの加熱が可能となる構造となっている。脱硝システムは温度支援型脱硝システムであり、模擬ガスを用いて特性の取得を行ってきた。

本研究報告は一連の研究の続きであり、引き続き高効率脱硝を目的とするものである。脱硝率のNO濃度相関性[1]、アンモニアガスのラジカルインジェクタ滞在時間による脱硝率の最適化[2]、窒素ラジカルによる脱硝[3]、模擬排ガス中の酸素の効果[4]、[5]について検討してきた。その結果、最大エネルギー効率140 g/kWhを達成した[6]。関連して、DBDのギャップ長を変化させた場合についても検討し、アンモニアガス粒子のラジカルインジェクタ内で受けるエネルギーにより脱硝効率が決定されることを明らかにした[7]。本研究はこれらの一連の研究結果を基にして、いっそうの高効率脱硝についての研究を行った成果である。

NOの分解に有効なアンモニアラジカル[8]はNH₃を分解することにより生成される。プラズマを利用してアンモニアラジカルを生成し、それを燃焼プロセスに吹き込むことにより脱硝が可能であることを示した[1]。このラジカルインジェクション法では経済性に優れ、かつ簡単な構成でスケールアップの可能な実用装置とすることができる。

本研究で用いたプラズマは、大気圧誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge, DBD, 無声放電)である[1, 9]。他の

放電形式のパルスコロナ放電[9-11]、浴面放電[12]などの大気圧非平衡プラズマによる方法はプラズマ中にNO_x自体をも注入させて処理する方式である。誘電体バリア放電は、絶縁体を介在するプラズマであるため、耐腐食性、耐高温特性に優れ、耐用年数のより長い脱硝装置である点で他の方法と比較して有利である。

本報告では、以前におこなわれた実験[7], [13], [14]に引き続き、ギャップ長の異なる放電管を用いてNH₃流量を変化させた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置の概略図をFig. 1に示す。NOガスはN₂希釈で908 ppm、NH₃ガスはAr希釈1200 ppmである。ガスブレンダーにより、NOおよびNH₃ガスの流量と濃度を調整した。NOガスを流量1.58 l/minで反応管側に流し、NH₃ガスの流量は0.83, 1.03, 1.23, 1.43, 1.63 l/minの5点とし、放電管(ラジカルインジェクター)を通し、アンモニアをラジカル化して反応管に注入した。反応管中を流れるNOガスの濃度は反応管の排気出口に設置したNO_x-N₂O測定装置(堀場製作所製 ES-C510SS, VIA-510型)により測定した。この場合、使用したNO_x計ではNO、NO_x (NO+NO₂)、N₂Oの濃度が測定される。

プラズマ処理後の排気ガスに含まれるNH₃ガスは、NO_x濃度の測定後、水シャワーによるスクラバーを通して除去された。加熱用のヒーターは、図中(Heater 1~3)に示すように、NOの導入部、ラジカル注入直後、NO排出部の3箇所に設置された。ここで反応温度は反応部(リアクションゾーン)においてNO_xガスの温度を483あるいは533℃になるように設定した。温度は熱電対により計測された。

2.2 ラジカルインジェクター

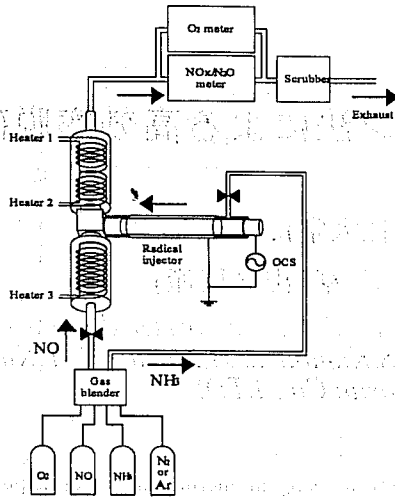


図1 実験装置図
Fig. 1 Experimental apparatus.

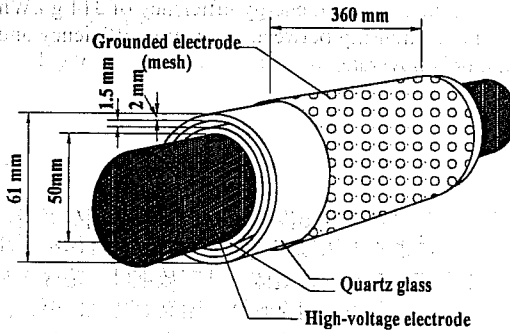


図2 ラジカルインジェクタ
Fig. 2 Radical injector.

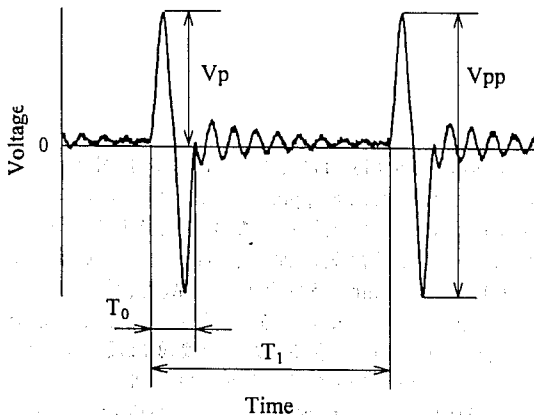


図3 OCS電源電圧波形

Fig. 3 Waveform of one cycle sinusoidal power source.

Fig. 2に放電管の構造を示す。図はギャップ長が1.5 mmの場合である。電極は同軸であり、内部電極(ステンレス製)とメッシュ電極(鉄製、接地用)に電圧が印加されプラズマが生成される。石英ガラスを誘電体(絶縁体)として外筒と内筒の2つの円筒を同軸状に設置した。1.5, 3, 5, 7 mmの4種類のギャップ長のガラス管を用意し、誘電体バリア放電を発生させた。

高周波高圧電源として、正弦2波からなるインパルス型電

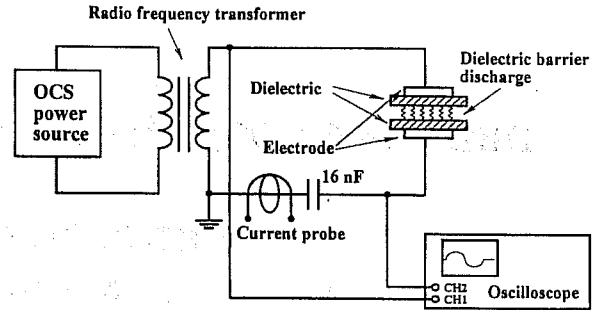


図4 電気的特性測定回路
Figure 4 Electric characteristic measurement circuit.

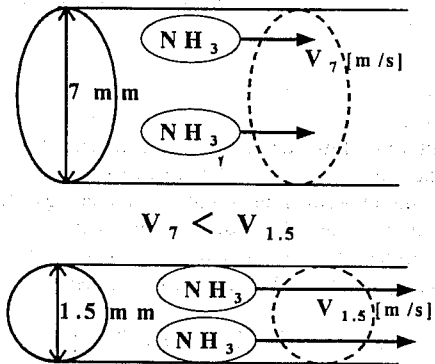


図5 ギャップ長による滞留時間の違い
Figure 5 Difference of residence time by gap length.

源(ハイデン研究所製 PHF-2K-2V型)を用いた。Fig. 3にその電圧波形の概要を示す。 T_0 (約10 ns)を繰り返し周期 T_1 で印加する。印加電圧は1サイクルで終了する。本電源をOCS(One-Cycle Sinusoidal)電源と称する。 T_1 の逆数は1秒あたりの繰り返し数(R_R)に相当する。論文中の印加電圧値は正負最大値間電圧 V_{pp} を用いた。

2.3 電気的特性の測定回路

放電回路をFig. 4に示す。OCS電源出力は、高周波トランスにて昇圧され、放電電極に印加される。回路に直列に16 nFのキャパシタが設けられ、放電電流による蓄積電荷が測定され、OCS電源1サイクルあたり誘電体バリア放電にて消費されるエネルギーが求められる。単位時間あたりの消費電力 W はエネルギー E に R_R を乗ずることで求められる。

放電電流 I_p 、16 nFキャパシタ端子電圧 V_C 、トランス2次側出力電圧(放電開始前の電極間電圧) V_D は、それぞれ、電流プローブ(ソニーテクトロニクス社製 P-6021型)、電圧プローブ(ソニーテクトロニクス社製 P-6134C)、高電圧プローブ(岩通製HV-P30型)を用いて、4現象デジタルオシロスコープ(ソニーテクトロニクス社製TDS640A型、実効周波数帯域500 MHz、5 GS/s)で波形観測を行った。

2.4 NO除去のエネルギー効率

処理されるNO量の基準として、NO除去率(処理前後のNOの濃度比、除去率100%の場合、処理後のNO_xの濃度が0%であることを意味する)の他にNO除去のエネルギー効率 η [g/kWh]が求められた。 η はプラズマに消費された電力1 kWhあたり除去されるNOの重量[g]で定義される。

$$\eta = L \times \frac{908}{10^6} \times \frac{\Delta}{100} \times \frac{30}{22.4} \times \frac{1}{P} \quad (1)$$

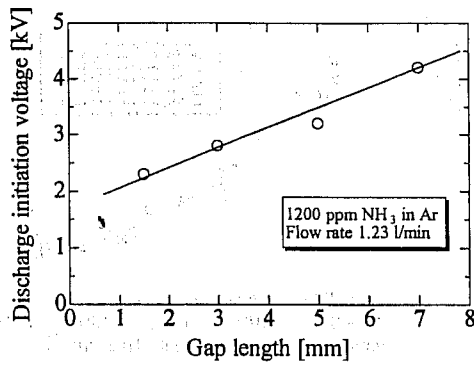


図6 ギャップ長に対する放電開始電圧

Figure 6 Discharge initiation voltage as a function of gap length.

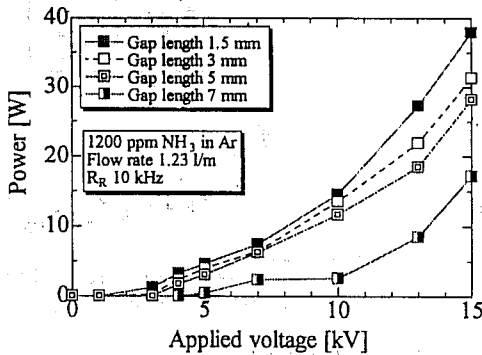


図7 印加電圧に対する放電電力

Figure 7 Power as a function of applied voltage.

ここで L [l/min] は NO ガス流量、908 [ppm] は NO ガス濃度、30 [g] は NO の分子量、 Δ [%] は NO 除去率、 P [kWh] はプラズマによる消費電力量である。

2.5 滞留時間 (Residence time)

ラジカルインジェクタ内でのアンモニアの滞留時間 T_r [s] は、放電管のギャップの体積 V_g [cm³]、NH₃ 流量 F_a [l/min] (単位時間 [min] あたりに単位体積を通過する NH₃ の量) とすると次式で表される。

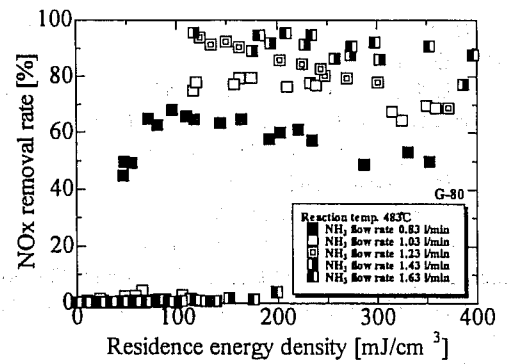
$$T_r = V_g \times \frac{60}{F_a \times 10^3} \quad (2)$$

3. 実験結果

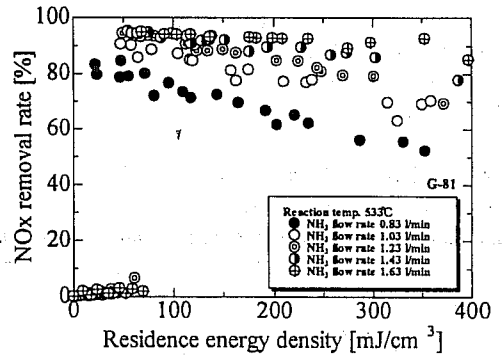
3.1 電気的特性

Fig.6 は Ar 希釈 1200 ppm の NH₃ (流量 : 1.23 l/min) におけるギャップ長と放電開始電圧の関係である。放電開始電圧は V - Q リサージュ図が現れ始める電圧であり、目視による発光の確認もあわせて行った。ギャップ長の増加とともにほぼ直線的に増加し、ギャップ長が 1.5, 3, 5, 7 mm の場合、それぞれ、約 2.5, 3.0, 3.3, 4.4 kV となる。NH₃ 流量を 0.83, 1.03, 1.43, 1.63 l/min と変化や R_f に影響されないことが確認された。

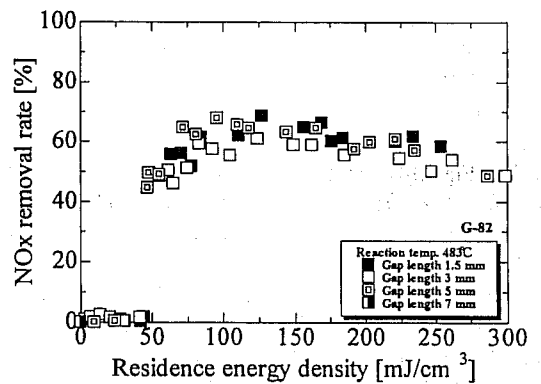
Fig.7 は NH₃ 流量が 1.23 l/min の場合の印加電圧 V_{pp} に対する放電電力を示す。 V_{pp} が増加するにつれ、プラズマにて消費されるエネルギーは増加する。同一の V_{pp} の場合、ギャップ長の増加につれて消費エネルギーは小さくなる。NH₃ 流量を 0.83, 1.03, 1.43, 1.63 l/min と変化させた場合、消費電力に違いは見られず、Fig.7 と類似する。全体としてアンモニアの希釈は高々 1000 ppm のオーダーであり、ラジカルインジェクタ内



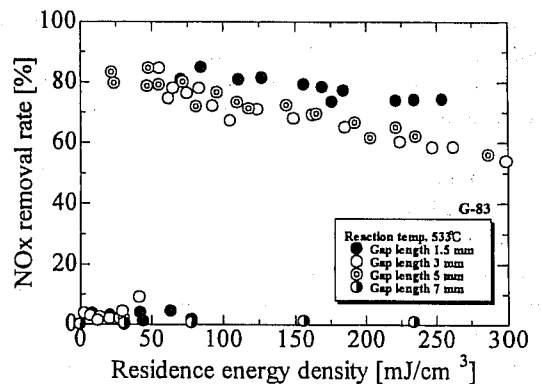
(a) Gap length: 5 mm, Temp.: 483 C for NH₃ flow rate varied



(b) Gap length: 5 mm, Temp.: 533 C for NH₃ flow rate varied



(c) NH₃ flow rate : 0.83 l/min, Temp.: 483 C for gap length varied



(d) NH₃ flow rate : 0.83 l/min, Temp.: 533 C for gap length varied

図8 滞留エネルギー密度に対するNO除去率

Figure 8 De-NOx rate as a function of residence energy density (NO: 908 ppm. Flow rate: 1.58 l/min, NH₃: 1200 ppm in Argon).

のガスの大半はアルゴンであり、基本的な特性はアルゴンによって決まることを示す。

同一の印加電圧ではギャップ長の増加により消費電力は減少する。励起強度（単位体積あたりの消費電力）の減少が生成されるアンモニアラジカル量が減少する。アンモニアラジカルの生成量は（単位時間当たりの）消費電力密度と被曝時間に比例すると考えると、励起強度とアンモニアの滞留時間の積によるパラメータである「滞留エネルギー密度 (Residence energy density, RED)」による脱硝特性の取り扱いが妥当である。本取り扱いは、既報[7]における取り扱いと同様である。

REDの算定は以下のとおりである。プラズマにて単位体積あたりに印加される電力（励起強度）が通過する粒子に与えられ、粒子の移動速度（流速）に反比例して粒子はエネルギーを多く受ける。すなわち、滞留時間に比例する。励起強度×滞留時間はアンモニア粒子の滞留のあいだに受ける電力であり、「単位体積あたりのアンモニア粒子がインジェクタを通過する際に受けた総エネルギーを意味する。

3.2 滞留エネルギー密度に対するNO除去率

Fig.8は脱硝率とREDとの関係を示す。ここでは、アンモニア流量およびギャップ長をそれぞれ、0.83~1.63 l/min、1.5~7 mmと変化させた。REDは V_{pp} と R_R をそれぞれ、3~10 kV、1~30 kHz（デューティ比：1~30%）と変化することにより得られた。Fig.8(a), (b)はギャップ長を5mm一定として反応温度がそれぞれ、483と533℃の場合であり、NH₃の流量を変化させた。Fig.8(c), (d)はNH₃流量を0.83 l/min一定とし反応温度がそれぞれ、483, 533℃における特性を示す。ここではギャップ長が変化された。いずれの場合もNH₃ガスの濃度は1200ppmである。脱硝率は、所定のREDで急激に上昇し、REDに対する脱硝の閾値が存在する。閾値の近傍において脱硝率は最大となった後、REDの増加と共に減少する。脱硝率はそれぞれのパラメータの変化により、規格化がされずばらつく。Fig.8(a)およびFig.8(b)の場合、アンモニア流量の増加とともに脱硝率は高くなる傾向を示す。一方、Fig.8(c)およびFig.8(d)のギャップ長を変化させた場合には脱硝率のギャップ長依存性は明確には現れない。閾値については、アンモニア流量及びギャップ長の変化に対しそれほどの違いは現われず、約50 mJ/cm³であるが、流量の低下および処理温度の増加により閾値は低下する。Fig.8(d)の場合、約20mJ/cm³である。最大の脱硝率は閾値よりわずかに高いREDにおいて得られる。

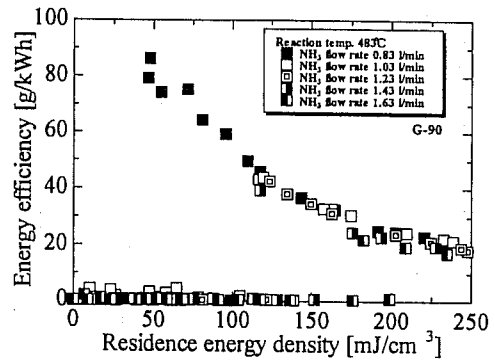
3.3 NO除去のエネルギー効率の滞留エネルギー密度依存性

Fig.9はエネルギー効率とREDとの関係を示す。Fig.9(a)・Fig.9(d)はそれぞれ、Fig.8(a)・Fig.8(d)に対応する。図より特性のばらつきは小さく、脱硝特性はエネルギー効率とREDにより規格化されることがわかる。これらの図より本実験条件の範囲内では、最大のエネルギー効率はアンモニア流量が0.83 l/min、ギャップ長が5 mmにおいて最大のエネルギー効率314 g/kWhが得られる。

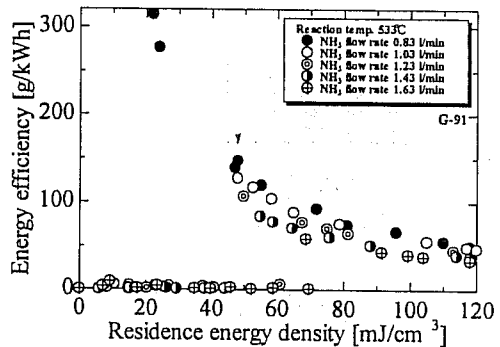
3.4 NO除去率とNO除去のエネルギー効率との関係

Fig.10はNO除去率とNO除去のエネルギー効率との関係を示す。(a), (b)は、反応温度が、それぞれ、483と533℃である。ここではギャップ長は5 mmであり、アンモニアの流量が変化された。Fig.10(a)の温度483℃、NH₃流量0.83 l/minにおいては65%の除去率で最大効率80g/kWhに達しているのに対し、1.63l/minでは95%の除去率で22g/kWhの効率である。(b)no 533℃ではエネルギー効率314g/kWh、NO除去率が83%であり、1.63l/minでは95%の除去率でも60g/kWhの効率である。

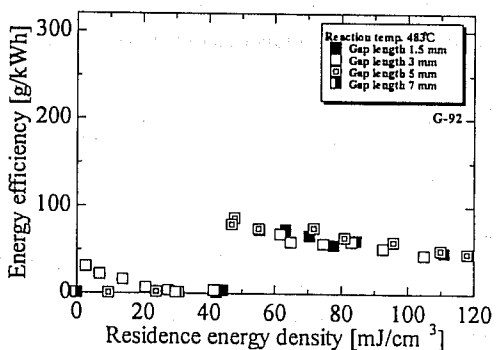
このようにNH₃少流量化はより高いエネルギー効率が得ら



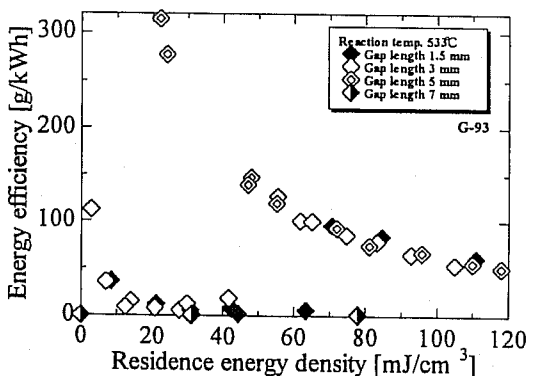
(a) Gap length:5 mm, Temp.:483 C for NH₃ flow rate varied



(b) Gap length:5 mm, Temp.:533 C for NH₃ flow rate varied



(c) NH₃ flow rate : 0.83 l/min, Temp.:533 C for gap length varied

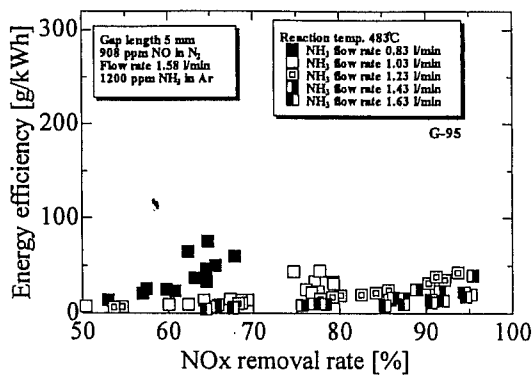


(d) NH₃ flow rate : 0.83 l/min, Temp.:533 C for gap length varied

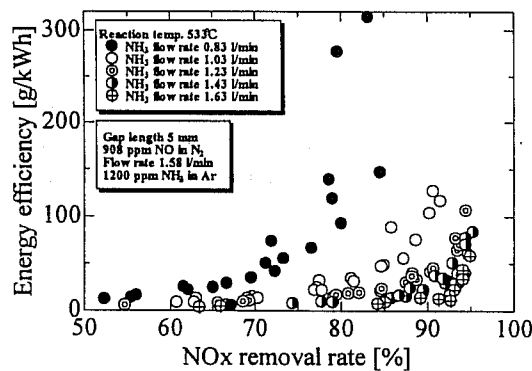
図9 滞留エネルギー密度とエネルギー効率

Figure 9 Energy efficiency as a function of the residence energy density

(NO:908 ppm. Flow rate: 1.58 l/min, NH₃: 1200 ppm in Argon).



(a) Reaction temperature: 483 C



(b) 反応温度 533°C

図10 NH₃流量別NO除去率に対するNO除去のエネルギー効率(ギャップ長5mm)

Figure 10 Energy efficiency as a function of De-NOx rate shown by NH₃ flow rate (5mm-gap).

れる。反応温度を高くすることによりエネルギー効率も大きくなる。Fig.10(b)によれば、アンモニア流量をさらに低下させることによりより高いエネルギー効率を得られることを示唆する。

4. まとめ

NOの流れの場とは別に設けたプラズマ発生装置においてアンモニアラジカルを生成し、NOの流れの場に注入するラジカルインジェクション方式を用いて、高エネルギー効率化を目的とした。ここでは、DBDリアクタのギャップ長およびアンモニア流量を変化させて最適化を図った。2種の反応温度の条件の下で実験を行った。結果として、滞留エネルギー密度による脱硝エネルギー効率の規格化が示された。実験条件の範囲内ではアンモニア流量の低下によりエネルギー効率は高くなる。また、ギャップ長についても最適なギャップ長が存在することが示された。具体的な数値としては、ギャップ長5 mm、アンモニア流量0.83 l/minにおいて最大のエネルギー効率314 g/kWhが得られた。NO除去率特性からは、少ないNH₃流量では除去の割合が低下するが、より低いエネルギーでの処理が可能で、NH₃流量が多くなるほど最大除去率が高くなることがわかった。また高反応温度ほどNO除去率の向上が確認された。NH₃流量のいつそうの低下による高効率脱硝が今後の課題である。

+-+-+ 参考文献 ++-+-+

[1] M. Nishida, K. Yukimura, S. Kambara, and T. Maruyama,

"Reduction of Nitrogen Oxide in N₂ by NH₃ Using Intermittent Dielectric Barrier Discharge", *J. Appl. Phys.*, 2001, 90, pp.2672-2677.

- [2] M. Nishida, K. Yukimura, S. Kambara, and T. Maruyama, "NOx removal using ammonia radicals prepared by intermittent dielectric barrier discharge at atmospheric pressure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40, pp.1114-1117.
- [3] I. Nagao, M. Nishida, K. Yukimura, S. Kambara, and T. Maruyama, "NOx removal using nitrogen gas activated by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure", *Vacuum*, 2002, 65, pp.481-487.
- [4] K. Yamamoto, K. Yukimura, S. Kambara, H. Moritomi, T. Yamashita, and T. Maruyama, "Effect of O₂ on NO removal by ammonia radical injection using one-cycle sinusoidal power source", *Thin Solid Films*, 2004, 457, pp.39-43.
- [5] K. Yamamoto, K. Kawamura, K. Yukimura, S. Kambara, H. Moritomi, and T. Yamashita, "Oxygen effect of high concentration NO removal using an intermittent DBD", *Vacuum*, 2004, 73, pp.583-588.
- [6] I. Nagao, K. Yamamoto, K. Yukimura, S. Kambara, T. Maruyama, "Optimum conditions for De-NOx by dielectric barrier discharge", Joint Technical meeting on Plasma science and technology and pulsed power technology, IEE Japan, PPT-02-50, PST-02-93 (2002).
- [7] K. Kawamura, K. Yamamoto, K. Yukimura, S. Kambara, H. Moritomi, and T. Yamashita, "Efficient reduction of nitrogen oxide using ammonia radicals prepared by intermittent dielectric barrier discharge", *Technical Meeting on Plasma Science and Technology, IEE Japan*, March, 2004, PST-04-11.
- [8] M. Votsmeier, S. Song, R. K. Hanson, and C. T. Bowman, "A shock tube study of the product branching ratio for the reaction NH₂ + NO using frequency-modulation detection of NH₂", *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 1566.
- [9] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, and P. H. Wallman, "Pulsed Corona and Dielectric-Barrier Discharge Processing of NO in N₂", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1995, 23, pp.679-687.
- [10] J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona Discharge Processes", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1991, 19, pp.1152-1166.
- [11] T. Ohkubo, S. Kanazawa, Y. Nomoto, J-S. Chang, and T. Adachi, "NOx Removal by a Pipe with Nozzle-Plate Electrode Corona Discharge System", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 1994, 30, 4, pp. 856-861.
- [12] S. Masuda, S. Hosokawa, X. L. Tu, K. Sakakibara, S. Kitoh and S. Sakai, "Destruction of Gaseous Pollutants by Surface-Induced Plasma Chemical Process (SPCS)", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 1993, 29, 4, pp.781-786.
- [13] K. Kawamura, K. Yamamoto, K. Yukimura, S. Kambara, H. Moritomi, and T. Yamashita, "Effect of Gap Length of DBD for NO Reduction Using Ammonia Radical Injection Method", *Proceedings of ISAPS '03, Advances in Applied Plasma Science*, 2003, vol.4, pp.407-410.
- [14] K. Kawamura, K. Yamamoto, K. Yukimura, S. Kambara, H. Moritomi, and T. Yamashita, "Effect of gap length of DBD for NO reduction at optimum conditions using ammonia radical injection method", *Technical Meeting on Electrical Discharges, IEE Japan*, Dec, 2003, 12, 12, ED-03-239

原稿受付日

平成 16 年 9 月 24 日