

アンモニアラジカルインジェクション脱硝反応に及ぼすガス混合の影響

Influence of gas mixing on ammonia radical injection DeNOx reaction

寅本 信之介¹・ 神原 信志^{1*}・ 守富 寛¹・行村 建²

TORAMOTO, Shin-nosuke¹, KAMBARA, Shinji^{1*}, MORITOMI, Hirosshi¹, YUKIMURA, Ken²

¹ 岐阜大学 大学院工学研究科 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1
The University of Gifu, 1-1, Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

² 同志社大学 工学部 〒610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3
Doshisha University, 1-3, Tatara, Kyo-tanabe, Kyoto, 610-0394, Japan

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装置の開発を行ってきた^{1,2)}。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、それを燃焼プロセスに吹き込むことにより高効率脱硝を行うものである。このラジカルインジェクション法は、従来のプラズマ利用脱硝装置のように排ガスを励起するのではなく脱硝剤のみを励起するため、電力消費量は極めて少なく、装置が小型で単純なこと、冷却水を使用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、ラジカル連鎖反応が支配的と考えられ、ガス混合は脱硝反応に大きく影響しないとこれまで考えてきたが、実験からガス混合は脱硝率やエネルギー効率に大きく影響することがわかった。本報では、ラジカルインジェクション脱硝装置の実用化するためのスケールアップ技術の確立を目的として、ラジカルインジェクション装置と排ガスとのガス混合が脱硝反応におよぼす影響を、実験と三次元熱流体素反応解析から検討を行った。

2. ラジカルインジェクション脱硝実験

2.1 実験装置および実験方法

Fig.1に実験装置の概略図を示す。実験装置は、モデルガス供給部、ゴールドファーネス反応管、ラジカルインジェクター、高電圧パルス電源部、NO_x/N₂O/O₂測定装置よりなっている。燃焼プロセスからの排ガスのモデルガスとして、NO、O₂およびN₂をガスブレンダーで混合し、所定の濃度と流量に調節して反応管に供給した。ガス温度はゴールドファーネスで制御した。インジェクターに供給する脱硝剤はガスブレンダーでNH₃とArを混合し、所定の濃度と流量を調節して供給した。実験条件をTable 1に示す。

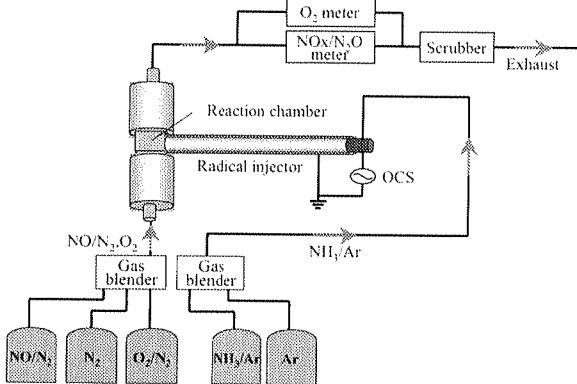


Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions

反応温度 [°C]	360
モデルガス流量 [l/min]	2
脱硝剤流量 [l/min]	0, 1, 2, 3, 5
脱硝剤流速 [m/s]	0.064, 0.127, 0.191
酸素濃度 [%]	1, 2, 3
NH ₃ /NOモル比	1.0, 1.2, 1.5
印加電圧 [kV]	3, 4, 5, 7, 10, 13, 15

インジェクター部では、パルス電源 (3-15kV, 10kHz) で誘電体バリア放電(DBD)によりアルゴンプラズマを生成し、ここにアンモニアを通過させることによりアンモニアラジカル(NHi)が生成する。NHiをモデルガスに吹き込むことにより、脱硝反応がおこる。脱硝前後のNO_x濃度を反応管排気側に設置したNO_x-N₂O分析装置により測定し、脱硝率やエネルギー効率を算出した。

2.2 実験結果

Fig.2に反応温度 360°C, NH₃/NOモル比 1.0, モデルガスNO濃度 1000ppm, 酸素濃度 1%における印加電圧と脱硝率の関係を脱硝剤流量をパラメータとして示す。いずれの場合においても印加電圧 7kV付近で脱硝率は最大となり、以降次第に減少していく。これは印加電圧により生成するラジカル種やその濃度が変化し、7kV付近では脱硝に有効なNH₂ラジカルが多く生成するものと考えている。脱硝剤流量 (混合) の影響をみると、6kV以下の低電圧の領域および10kV以上の高電圧の領域において脱硝剤の流量が多いほど脱硝率が高くなっており、ガス混合は脱硝率に影響することがわかる。

Fig.3にはFig.2の関係をプラズマのエネルギー密度[J・cm⁻³]と脱硝エネルギー効率[g・NO・kWh⁻¹]の関係におきかえた。脱硝剤の流量が多いほど、同じエネルギー密度でエネルギー効率は飛躍的に高くなり、ガス混合が脱硝性能に大きく影響することがわかる。印加電圧 4kV, 酸素濃度 2%, 脱硝剤流量 3l・min⁻¹の時、最大エネルギー効率 102g・NO/kWhを得た。

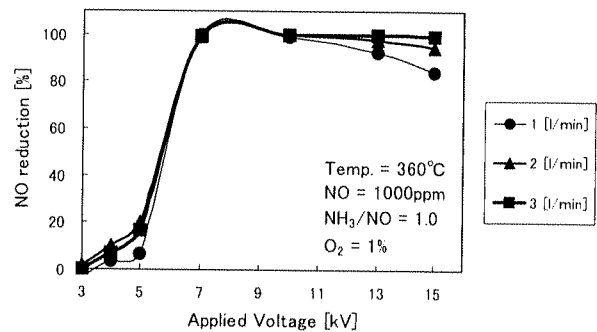


Fig.2 Effect of gas mixing and applied voltage on NO reduction.

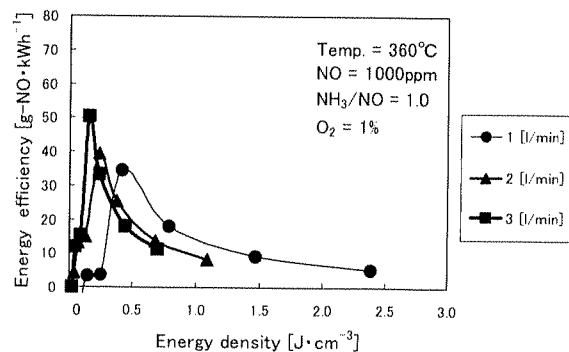


Fig.3 Variation of energy efficiency with flow rate of agent gas.

3. 三次元熱流体素反応解析

3.1 幾何形状と素反応式

Fig.4 に解析に用いた幾何形状を示す。Inlet 1 から脱硝剤, Inlet 2 からモデルガスが供給される。反応管中央部の反応室で両者は混合し脱硝反応が起こる。

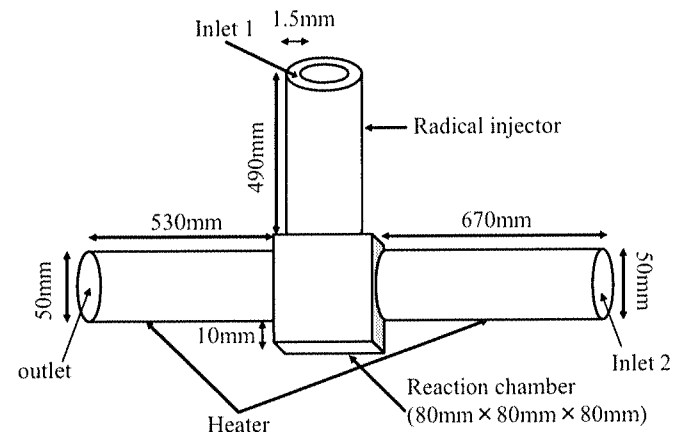


Fig.4 A geometric configuration for CFD simulation incorporated reaction kinetics.

三次元熱流体素反応解析にあたっては、汎用の三次元熱流体素反応解析ソフトSTAR-CD v3.2 に素反応式 20 本を独自に組み込み、ガス混合の脱硝反応への影響の検討を行った。アンモニアラジカルインジェクション法における脱硝反応は未だ解明できていないが、NH_iの寄与を詳細に検討したGlarborgの素反応式³⁾から本反応をを表現できると考えられる素反応式を0次元反応解析 (CHEMKIN) によりスクリーニングした。脱硝反応に最も寄与する素反応式を以下に示す。



プラズマで生成するNH₂ラジカルが(2)の反応式のようにNOと反応してNNHとOHラジカルになりNNHは(4)よりN₂へと還元され脱硝が起こる。また、ここで生成したOHラジカルが(1)の反応式よりNH₃と反応して再びNH₂ラジカルを生成する。このようなラジカル連鎖反応により、生成された初期のラジカルの寿命に影響されず脱硝反応が起こるものと考えている。

3.2 解析結果

モデルガス 2.0 l・min⁻¹, 脱硝剤 1.0 l・min⁻¹ で供給した時のNO濃度変化をFig.5 に、脱硝剤を 2.0 l・min⁻¹ に増加させた時のNO濃度変化をFig.6 に示す。モデルガスの初期NO濃度は 1000ppm, [H₂]/NOモル比=1.0, O₂=5 %である。プラズマ内で生成するNH_iの濃度は予測できないため、ここでは供給したアンモニアの 10 %がH₂ラジカルに転換すると仮定した。Fig.5 では、インジェクター口付近でのみ反応が進行しているのに対し、Fig.6 では反応室後においても反応が起こっており、ガス混合の影響が明確となった。

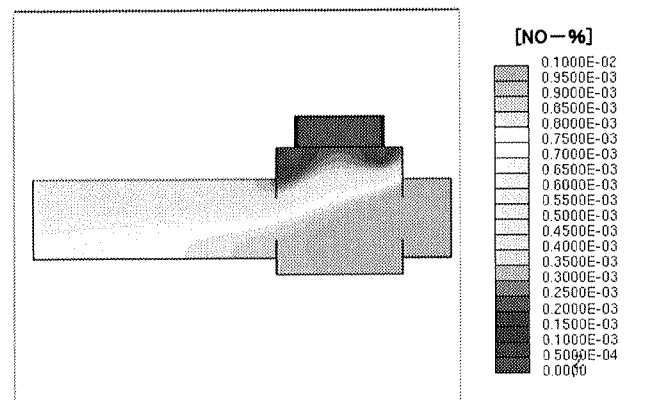


Fig.5 Distribution of NO concentration in the reactor by CFD simulation with elemental reactions.(flow rate =1.0 l・min⁻¹)

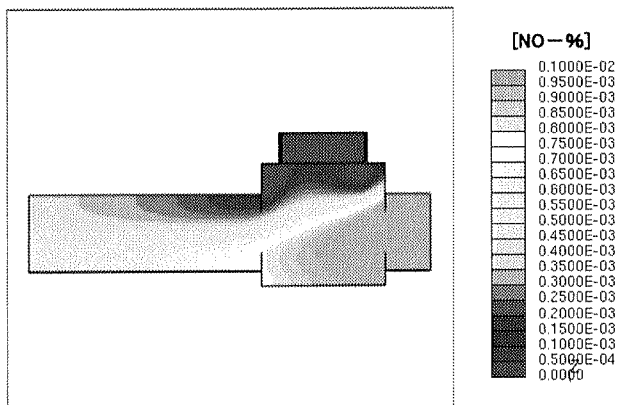


Fig.6 Distribution of NO concentration in the reactor by CFD simulation with elemental reactions.(flow rate =2.0 l・min⁻¹)

3.3 ケーススタディー

Fig.6 の条件においてできえ脱硝剤は反応室の 1/3 程度にしか達していない。そこで、脱硝剤とモデルガスが十分混合される条件を解析により探索した。

Fig.7 は、反応温度 230℃, 脱硝剤流速 3 m・s⁻¹ (流量 47.1 l・min⁻¹), モデルガス流量 10 l・min⁻¹ の時のガス混合状態およびNO濃度分布の解析結果である。脱硝剤とモデルガスが完全に混合される条件では反応温度が極めて低温であっても、ほぼ 100 %の脱硝率となることが確認できた。

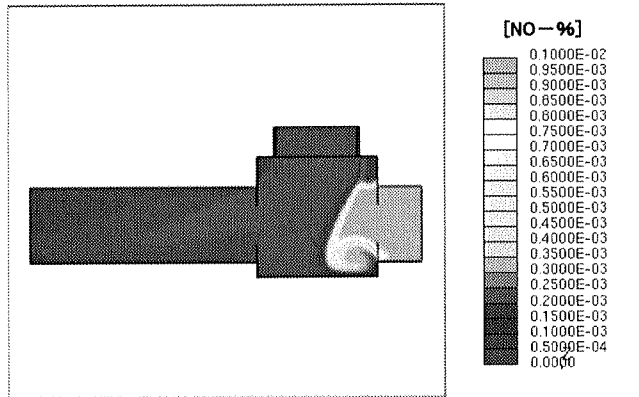


Fig.7 Distribution of NO concentration in the case of rapid gas mixing condition at temperature of 230°C.

4. 結言

ラジカルインジェクション法において、脱硝剤とモデルガスの混合が脱硝反応におよぼす影響を脱硝実験と三次元熱流体素反応解析から検討を行った。脱硝実験からガス混合が脱硝率に影響をおよぼし、特にエネルギー効率に大きく影響することがわかった。

脱硝剤の 10 %がNH₂ラジカルに転換すると仮定し、主要な 20 本の素反応を組み込んだ三次元熱流体素反応解析からもガス混合が脱硝反応に大きく影響することがわかった。また、反応場でのガス混合を十分おこなうと低温であっても脱硝反応は進行し、高脱硝率が得られることが示唆された。

プラズマ内でのアンモニアラジカルの生成メカニズムの解明は十分ではないが、ラジカルへの転換率を経験的に設定する手法でも三次元熱流体素反応解析はスケールアップへの重要なツールとなりえることが確認された。

参考文献 [1] Shinji Kambara, Yuta Kumano, Hiroshi Moritomi, Issei Nagao, Kiwamu Yamamoto, Ken Yukimura, Toshiro Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, Part 1, 1427-1430(2005) [2] YUKIMURA Ken, HIRAMATSU Takashi, MURAKAMI Hiroshi, KAMBARA Shinji, MOTIROMI Hiroshi, YAMASHITA Toru, *IEEE Trans. Plasma. Sci.*, **34** No.2, Pt.1, 235-241(2006) [3] Oyvind Skreiberg, Pia Kilpinen, Peter Glarborg, *Combustion Flame*, **136**, 501-518(2004).

【謝辞】本研究は科学研究費補助金 (基盤研究(C)17510065) で行われた。ここに謝意を表する。