

DBDによるNHラジカル生成特性

神原 信志* 阿部 将典 渡辺 雄仁 (岐阜大学)

Characteristics of NH radical formation by DBD plasma
Shinji Kambara*, Masanori Abe, Yuji Watanabe (Gifu University)

An ammonia radical injection DeNO_x system using an intermittent dielectric barrier discharge (DBD) with a one-cycle sinusoidal-wave power source has been developed to remove NO_x in flue gas from combustors. When DBD plasma-generated radicals (NH₂, NH, N and H) are injected into a flue gas containing NO_x, NO_x is removed efficiently by radical chain reaction in gas phase. However, we have not been explained detailed reaction mechanism yet. In this study, mechanisms of NH radical formation in the DBD was focused. NH₃ decomposition rate and NH radical intensity was investigated by varying applied voltage, NH₃ flow rate, and NH₃ concentration. The decomposition rate was increased in proportion to increases in applied voltage, but effect of NH₃ concentration was the opposite characteristics. It is found that NH₃ decomposition were mostly controlled by elemental reaction with NH₃⁺ ion and with Ar*.

キーワード：誘電体バリア放電，脱硝，ラジカル，反応メカニズム

(Keywords: Dielectric barrier discharge, DeNO_x, radical, reaction mechanism)

1. 緒言

近年の環境問題に対する意識の高まりから，これまで窒素酸化物（NO_x）の排出濃度規制のなかった中小規模の燃焼設備でも地域協定等で濃度規制がなされるようになってきた。さらに，国際海事機関（IMO）による海洋汚染防止条約では，2016年1月には現行のNO_x規制値から80%削減が提案されている。

事業用や産業用燃焼設備では，燃焼制御や排煙脱硝装置（SCR）によりNO_xを除去するが，中小規模の焼却炉や船舶では，設置面積や設備コストの面からSCRよりも小型で安価な脱硝装置が望まれている。

我々はこれらのニーズを満たすため，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⁾⁻⁽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分解し，NOの除去に有効なアンモニアラジカルを生成させ，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（Fig.1）。本脱硝法は，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。

これまでの研究において，本脱硝法により高脱硝率が得られることが確認された。しかしながら，大気圧アルゴンプラズマで生成させたアンモニアラジカルとNOとの脱硝反応機構を解明するまでには至っていない。ラジカル反応

場での脱硝反応を解明するためには，まず，ラジカルインジェクター出口でのラジカル種の挙動の解明が重要となる。本報では，大気圧アルゴンプラズマの電圧，アンモニアガスの濃度を变化させた時のNHラジカル生成挙動とNH₃濃度の変化を測定し，数値解析結果と比較した。

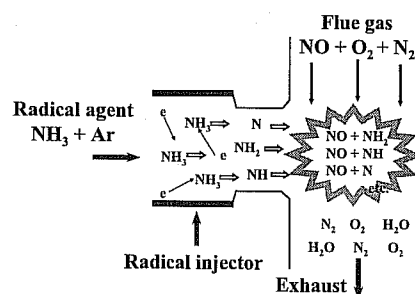


図1 ラジカルインジェクション脱硝法の概略図
Fig.1 Outline of the ammonia radical injection.

2. 実験装置および実験方法

(2-1) 実験装置および実験条件

Fig.2は実験装置の構成図である。装置は，脱硝剤供給装置，ラジカルインジェクター，石英製ラジカル観測用チャンバー，高電圧パルス電源，高感度ICCD分光器，NH₃濃度測定用FT-IRで構成されている。

ラジカルインジェクターは石英製円筒二重管構造であり，外筒外径45mm（厚さt=2mm），内筒外径38mm（t

= 2), 長さ 500 mm の石英管であり, ギャップ長 1.5 mm である。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 300 mm であり, プラズマはこの間で発生する。インジェクターの先は, ラジカル測定用の石英製反応室 (82 mm 角) につながっている。

Ar および NH₃/Ar をマスフローコントローラー付ガスブレンダー (KOFLOC GB-3C) で混合し, インジェクターのギャップ部に供給した。プラズマ通過後の NH₃ 濃度の変化は FT-IR (ABB Co., ACF-NT) で測定した。

実験条件を Table 1 に示す。NH₃/Ar 流量, NH₃ 濃度, 周波数, 印加電圧を Table 1 に示す範囲で変化させ, NH₃ 濃度変化, NH ラジカル強度の変化を測定した。

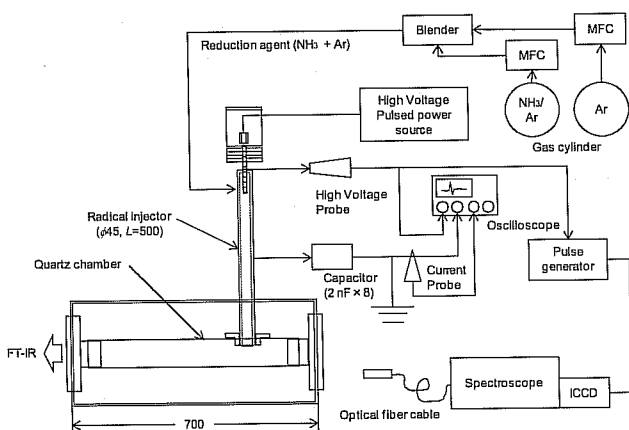


図 2 実験装置の概略図

Fig.2 Schematic diagrams of experimental apparatus.

表 1 実験条件

Table 1 Experimental conditions

Flow rate	[L/min]	10 - 20
NH ₃ concentration	[ppm]	100 - 400
Applied voltage	[kV]	7 - 13
Repetition rate	[kHz]	10 - 20

〈2・2〉 電源波形

Fig.3 は, 高周波パルス電源 (ハイデン研究所, PHF-2K) の正弦波 2 波からなる 2 周期のパルス波形を示す。波形の測定には, 高電圧プローブ (Tektronix, P6015A) とオシロスコープ (Tektronix, TDS3034B) を用いた。印加電圧 V_{pp} は, ピークーピーク電圧で定義した。 T_0 は波形保持時間で 10 μ s, T_1 をパルス間隔とすると, 周波数 R_R は T_1 の逆数で, 本実験では 10 kHz である。正電圧の立ち上がり部の時間を $t_v = 0.0 \mu$ s とする。

〈2・3〉 NH ラジカルの測定

NH ラジカルの自発光強度の測定には, 集光レンズ付き光ファイバー, 分光器 (ANDOR SR-303i) および ICCD (ANDOR Technology, iStar) を用いた。ICCD には外部ト

リガによる遅延シャッター機能が備わっており, Fig.3 に示した電圧波形の任意の位置で分光測定をすることが可能である。外部トリガ信号は, 高電圧プローブの電圧値から A/D コンバータとパルスジェネレータ (Stanford Research System 社 DG645) で発生させた。

NH ラジカルの測定位置は He-Ne ガイドレーザーで調整し, インジェクター出口近傍を $L=0$ mm として, 垂直方向に 0-58 mm 移動させて測定した。

Fig.4 に $L=0$ における NH ラジカルの自発光波形を例として示す。 $t_v = 2.1 \mu$ s, ゲート時間 $t_g = 10 \mu$ s, 分光器ゲイン 50, 積算回数 10 回である。326 nm および 336 nm 付近に NH ラジカルの特徴的な自発光ピークがみられる。NH₃ の濃度が 1% 以下のときは 326 nm 付近の NH ($c \rightarrow a$) の発光が支配的であるので⁽⁶⁾, NH ($c \rightarrow a$) のピーク強度の挙動を観察した。ピーク強度はピークが見られない波長部分の発光強度の平均値をベース強度とし, 測定した発光強度からベース強度を引くことで求めた。

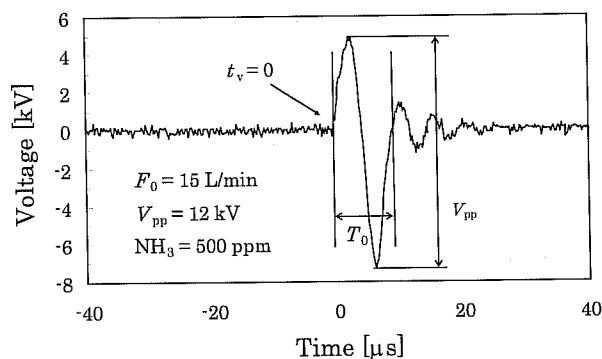


図 3 印加電圧および電流の波形

Fig. 3 Waveform of the applied voltage and the current. ($V_{pp} = 12$ kV, $R_R = 10$ kHz, $F_0 = 15$ L/min, NH₃ = 500 ppm)

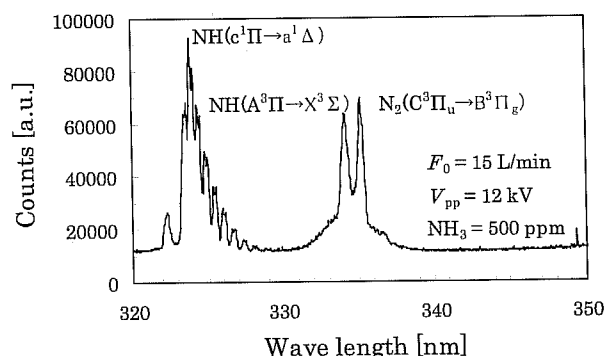


図 4 NH ラジカルの自発光スペクトル

Fig.4 Optical emission spectra of NH in DBD. ($V_{pp} = 12$ kV, $R_R = 10$ kHz, $F_0 = 15$ L/min, NH₃ = 500 ppm)

3. 実験結果

〈3・1〉 印加電圧および脱硝剤流量の影響

Fig.5 に [NH₃] = 200 ppm のときの, 印加電圧に対する

NH₃ 分解率の関係を脱硝剤流量をパラメータとして示した。NH₃ 分解率は、印加電圧の増加に伴い増加した。これは、投入電力の増加により脱硝剤に与えられるエネルギーが増加したためであると考えられる。一方、流量が少なくなるほど NH₃ の DBD 内滞留時間が長くなるため、NH₃ 分解率も増加すると予想したが、10 - 20 L/min 程度の流量変化 (滞留時間 0.35 - 0.18 s) は、NH₃ 分解率に大きな影響を与えないことがわかった。これは、20 L/min であっても、NH₃ 分解が十分に進行する滞留時間であると言える。DBD による NH₃ 分解挙動については、Lanyan ら⁽⁶⁾の実験でも同様の結果が得られており、これを参考にすると、本実験装置においては流量が 80 L/min 以上の時、NH₃ 分解率の変化がみられるものと予想された。

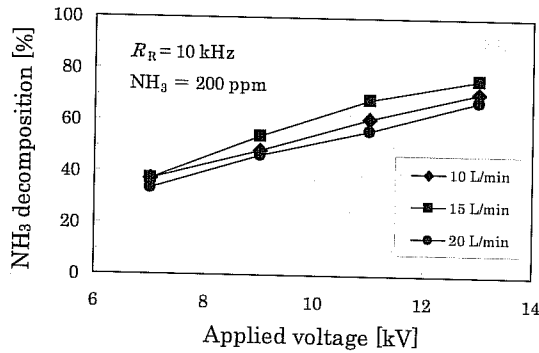


図5 NH₃ 分解率に及ぼす脱硝剤流量の影響
Fig.5 Effect of NH₃/Ar flow rate on NH₃ decomposition as a function of applied voltage.

(3・2) 印加電圧および NH₃ 濃度の影響

Fig.6 は、 $R_0 = 15$ L/min, [NH₃] = 100 - 400 ppm のときの、印加電圧に対する NH₃ 分解率の変化である。NH₃ 濃度の増加により NH₃ 分解率は減少した。また、印加電圧の増加により NH₃ 分解率は増加する傾向であるが、[NH₃] = 100 ppm の時、9 kV 以上で NH₃ 分解率は頭打ちとなった。

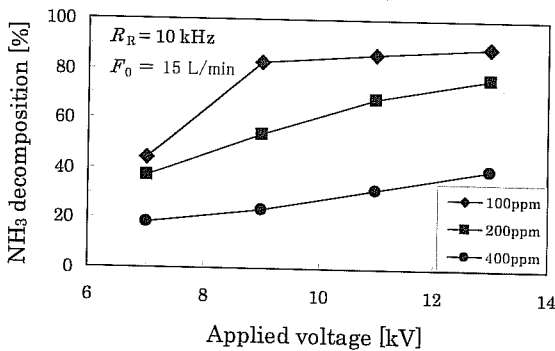
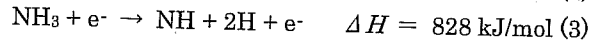
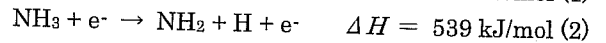
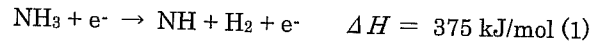


図6 NH₃ 分解率に及ぼす NH₃ 濃度の影響
Fig.6 Effect of NH₃ concentration on NH₃ decomposition as a function of applied voltage.

(3・3) NH ラジカルの生成挙動

Fig.7 は、Fig.5 に対応する NH ラジカルの生成挙動である。分光器で観測された 326 nm のピーク強度を NH ラジカル濃度の指標とした。投入電力の増加に伴い、326nm ピーク強度は増加した。

NH₃ の電子衝突解離反応とその生成エンタルピーは以下のようなものである⁽⁷⁾。



NH ラジカルは低エンタルピー側と高エンタルピー側で生成するため、Fig.7 のような傾向を示すことは予想できる。

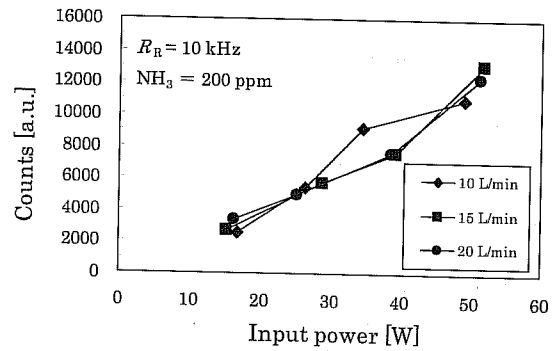


図7 NH ラジカル強度に及ぼす脱硝剤流量の影響
Fig.7 Effect of NH₃/Ar flow rate on NH radical intensity as a function of input power.

Fig.8 は、Fig.6 に対応する NH ラジカルの生成挙動である。Fig.6 では、[NH₃] = 100 ppm の時、9 kV (30 W) 以上において NH₃ 分解率は頭打ちになったにもかかわらず、Fig.8 では NH ラジカルのピーク強度が増加した。すなわち、分解した NH₃ に占める NH ラジカルの割合が増加したことを示す。これは、高電圧領域で生成する N ラジカルが、NH₂ や H ラジカルと反応し、NH ラジカルを生成したためと予想している。

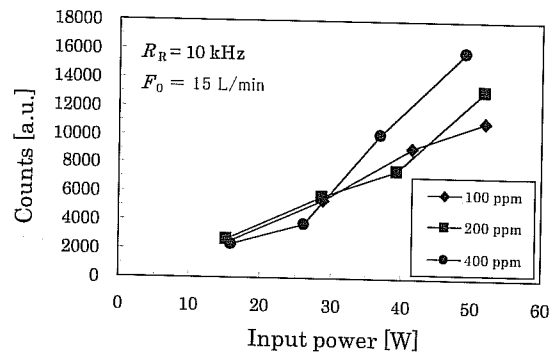


図8 NH ラジカル強度に及ぼす NH₃ 濃度の影響
Fig.8 Effect of NH₃ concentration on NH radical intensity as a function of input power.

4 DBD内NHラジカル生成反応モデル

〈4.1〉 反応モデルの構築

ここでは、NH₃の電子衝突解離反応に加え、電子・イオン・励起化学種との反応を考慮した反応モデルを構築し、DBD内におけるNH₃の分解メカニズムを考察した。

計算解析にあたっては、汎用の詳細化学反応機構解析ソフトウェア CHEMKIN-PRO を用いた。反応器モデルには、電子・イオン・励起化学種を反応に組み込むことが可能な Plasma-PSR-reactor を使用した。

反応モデルは、以下の素反応を考慮し組み合わせ、独自のメカニズムを作成した。

- 1) DagautらのH/Nに関する素反応式⁽⁶⁾。
- 2) Matzing⁽⁹⁾およびStarik⁽¹⁰⁾らのH/Nに関する電子衝突・イオン・励起化学種の素反応式。
- 3) YangらがMaxwellian EEDFから得られたcross sectionから算出したH₂の電子衝突反応の素反応式⁽¹¹⁾。
- 4) ELENDIFより算出したNH₃の電子衝突解離反応、電子付加反応および電離反応。

〈4.2〉 解析結果

Fig.9はFig.5に対応するシミュレーション結果である。同様に、Fig.10はFig.6に対応するシミュレーション結果である。新たに構築したNHラジカル生成反応モデルでは、印加電圧の増加に伴いNH₃分解率が増加すること、NH₃濃度の増加に伴いNH₃分解率が減少すること、本実験の流量範囲ではNH₃分解率に影響を与えないことがシミュレーションできた。電子やイオン、励起化学種との反応を考慮することにより、DBD内のNH₃分解挙動およびNHラジカル生成挙動を解明することができた。

NH₃は反応の初期段階においては(1)-(3)式に示したような電子衝突解離反応により分解される。しかし、その後NH₃⁺との反応(4)、またはAR*との反応(5)により分解されることがわかった。

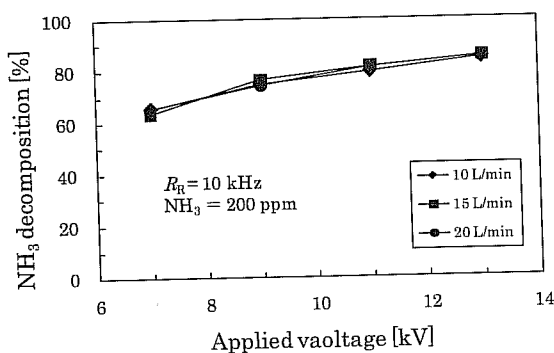
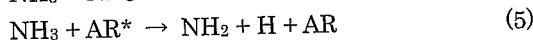
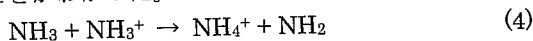


図9 NH₃分解率に及ぼす脱硝剤流量の影響 (計算結果)
Fig.9 Effect of NH₃/Ar flow rate on NH₃ decomposition as a function of applied voltage. (Simulation results)

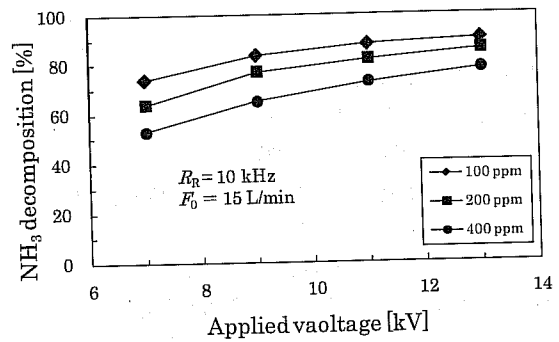


図10 NH₃分解率に及ぼすNH₃濃度の影響 (計算結果)
Fig.10 Effect of NH₃ concentration on NH₃ decomposition as a function of applied voltage. (Simulation results)

5 結言

DBD内NH₃分解率およびNHラジカル強度に及ぼす印加電圧、NH₃流量、NH₃濃度の影響を調べた。本実験の範囲では、NH₃流量は分解率およびNHラジカル生成強度に影響しなかった。印加電圧が増加するほどNH₃分解率およびNHラジカル強度は増加した。また、NH₃濃度が増加するほどNH₃分解率は減少したが、NHラジカル強度は増加した。

電子やイオン、励起化学種との反応を組み込むことにより、DBD内NH₃分解およびNHラジカル生成メカニズムを明らかにした。NH₃は、主にNH₃⁺との反応(4)、またはAR*との反応(5)であり、電子衝突解離反応の寄与は小さいことがわかった。

文 献

- (1) S. Kambara, Y. Kumano, K. Yukimura, *IEEE Trans. Dielect. Elect. Ins.*, 16,778-784, (2009).
- (2) Yukimura, K., Kawamura, K., Hiramatsu, T., Murakami, H., Kambara, S., Moritomi, H. and Yamashita, T., *Thin Solid Film*. 515: 4278-4282 (2007)
- (3) Yukimura, K., Hiramatsu, T., Murakami, H., Kambara, S., Moritomi, H. and Yamashita, T., *IEEE Trans. Plasma. Sci.* 34 No.2,Pt.1: 235-241 (2006)
- (4) S. Kambara, Y. Kumano, H. Moritomi, I. Nagao, K. Yamamoto, K. Yukimura, T. Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, Part I, 1427-1430 (2005).
- (5) Alexander, F., Frank, L., Yukihiko, K., Bjarne, S., Erekle, T and Henrik, B., *Plasma Processes Polym.* 2: 193-200 (2005)
- (6) Lanyan, X, Li, H, Xiaohong, S, Renxi, Z, Wendo, D and Huiqi, H: *J. Hazardous Material*, 152, 113-119 (2008)
- (7) M. Yousfi and M. D. Benabdessadok: *J. Appl. Phys.*, 80, 6619-6630 (1996)
- (8) P. Dagaut, A. Nicolle: *Proc. Combust. Inst.* 30,1211-1218 (2005)
- (9) Matzing, H: *Adv. Chem. Phys.* 80, 315-402 (1991)
- (10) A. M. Starik, N. S. Titova., Kinetics of Ion Formation in the Volumetric Reaction of Methane with Air, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 38(3), 253-268 (2002)
- (11) Yun Yang, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(2) (2003)