

# アンモニアラジカルインジェクションの脱硝メカニズム

神原 信志\* 早川 幸男 (岐阜大学)

増井 芽 (アクトリー) 守富 寛 (岐阜大学)

DeNOx mechanisms of ammonia radical injection

Shinji KAMBARA\*, Yukio HAYAKAWA (Gifu University)

Megumi MASUI (Actree Corporation), Hiroshi MORITOMI (Gifu University)

A unique SNCR system by excited ammonia injection using an intermittent dielectric barrier discharge (DBD) has been developed to remove NOx from an incinerator. However, the NOx reduction mechanisms are not elucidated so far. In this paper, chemical species in the excited ammonia at the plasma reactor exit were investigated to elucidate NOx reduction mechanisms in the ammonia radical injection method. H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub> concentrations in the excited ammonia were quantitatively measured by a micro-GC. Hydrogen and nitrogen concentrations were increased with an increase of the applied voltage and with a decrease of the residence time of NH<sub>3</sub>/Ar gas mixture in the plasma reactor. To estimate the concentrations of NmHn species in the excited ammonia, oxidation experiments of the excited ammonia and elementary reaction analysis based on Miller & Bowman mechanism were carried out.

キーワード: DBD, アンモニア, 脱硝, メカニズム

(Keywords: DBD, Ammonia, DeNOx, Mechanisms)

## 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 (NOx) 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NOx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NOx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よりも小型で安価かつ無触媒の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<sup>(1)-(6)</sup>。アンモニアラジカルインジェクション法とは、NH<sub>3</sub>を大気圧アルゴンプラズマで励起し、それを燃焼排ガスに吹き込むことにより、反応場でNOの除去に有効なアンモニアラジカルを生成させ、高効率脱硝を行うものである。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。

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。これまで、酸素濃度の影響、NH<sub>3</sub>/NOモル比の影響、プラズマ内アンモニア濃度の影響など種々のパラメータの影響について実験的に検討してきたが、その脱硝反応機構を解明するまでには至っていない。脱硝反応機構を解明するためには、まず、大気圧プラズマで生成される「励起アンモニア」の化学種を定量的に解明することが重要となる。

本研究では、大気圧プラズマ内でNH<sub>3</sub>が励起されると、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>が生成すると仮定し、実験と素反応解析により励起アンモニアの化学種を推定する。現在のところ、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を定量分析する手法がないため、まずNH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>をガスクロマトグラフで定量した。次に、励起アンモニアを酸化し、NOに転換させる実験を行った。さらに、NOx生成還元素反応モデルをもとに数値解析を行い、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の生成挙動を把握することを試みた。

本報告では、プラズマの印加電圧とプラズマ内NH<sub>3</sub>/Ar混合ガスの滞留時間を変化させ、プラズマ出口ガス中のH<sub>2</sub>濃度を測定しながら、それを酸化した時のNO濃度を追跡した。これらのデータをもとに素反応解析を行い、プラズマ出口ガスの化学種 (N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) について検討した。

## 2. 実験装置および実験方法

### 〈2.1〉 励起アンモニアの組成測定

Fig.1 に実験装置を示す。プラズマ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 (厚さ  $t=2$  mm)、内筒外径 50 mm ( $t=2$ )、長さ 360 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(DBD)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。

ギャップ部にガスブレンダーとマスフローメーターで流量 (0.2–0.8 L/min) と濃度 (4900 ppm) を調整した  $\text{NH}_3/\text{Ar}$  ガスを流し、印加電圧を 3–15 kV に変化させた。周波数は 10 kHz である。

プラズマリアクター出口からミキシングチャンバーまでは 2.0 m のテフロン管 (内径 6 mm) でつながれており、この途中、一部のガスをサンプリングしてマイクロ GC に導き、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  の濃度を測定した。

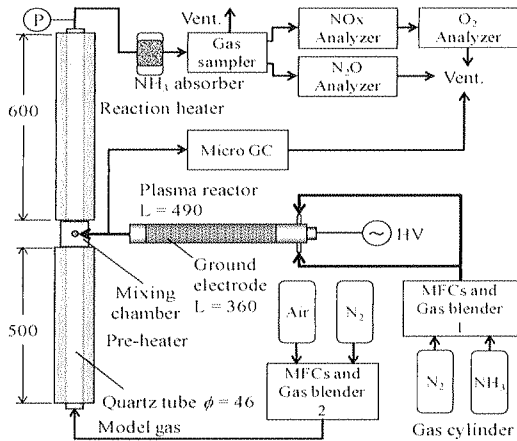


図1 ラジカルインジェクション脱硝装置の概要  
Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

### 〈2.2〉 励起アンモニアの酸化実験

励起アンモニアは、前項と同じ条件でプラズマリアクターを通してミキシングチャンバーに供給した。酸化ガス ( $\text{Air}/\text{N}_2$ ) は、ガスブレンダーとマスフローメーターで流量 (2.2–2.8 L/min) と酸素濃度 (2.1, 8.3%) を調整し、予熱部に供給した。酸化ガスは予熱ヒーター部で 500°C に予熱したが、この温度では励起アンモニアの酸化は起こらない。反応部温度を 500–850°C に変化させ、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  の生成濃度を測定した。酸化ガスと励起アンモニアの合計流量は 3.0 L/min 一定とした。

### 〈2.3〉 高周波電源

Fig.2 に実験に用いた高周波パルス電源 (澤藤電機製) の 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–ピーク電圧

で定義した。実験では  $V_{pp}=0-15$  kV に変化させた。 $T_0$  は波形保持時間で 10  $\mu\text{s}$ 、 $T_1$  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。

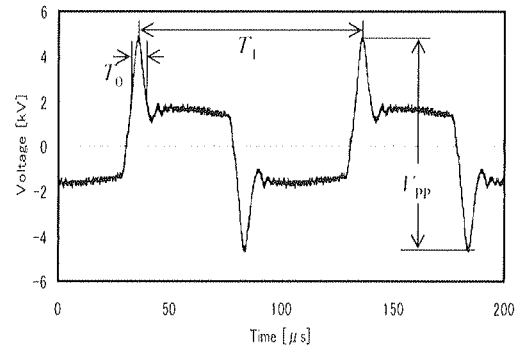


図2 高周波パルス電源の電圧波形  
Fig.2 Waveform of the applied voltage.  
( $V_0=3$  L/min,  $V_{pp}=10$  kV,  $R_R=10$  kHz,  $T_0=10$   $\mu\text{s}$ )

## 3. 実験結果

### 〈3.1〉 $\text{NH}_3$ 分解特性

Fig. 3 に、印加電圧に対する  $\text{NH}_3$  分解率の変化を  $\text{NH}_3/\text{Ar}$  ガス流量をパラメータとして示す。印加電圧の増加およびガス流量の減少とともに  $\text{NH}_3$  分解率は増加した。特に、ガス流量 0.2 L/min において  $\text{NH}_3$  は 100% の分解された。

$\text{NH}_3$  分子は、大気圧プラズマからの電子エネルギーによって、例えば(1)、(2)式のように  $\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{H}_2$  などを生成すると考えられる。すなわち、Fig. 3 の結果は、単位時間、 $\text{NH}_3$  1 モルあたりに投入された電力 (滞留エネルギー密度:  $\text{W}/\text{mol-NH}_3\cdot\text{s}$ ) が増加するほど  $\text{NH}_3$  分解率が高くなったものと説明できる。



(1)、(2)式より、 $\text{H}_2$  生成が示唆されたため、次に水素の測定を行った。

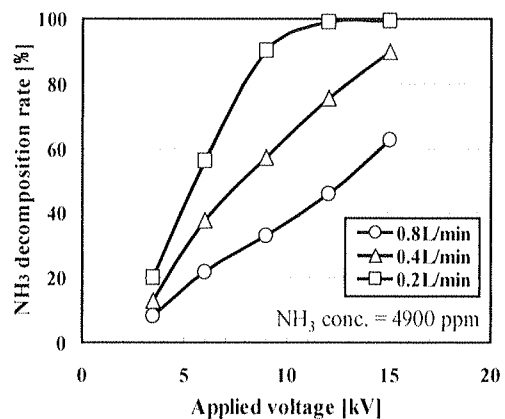


図3  $\text{NH}_3$  分解率に対する印加電圧の影響  
Fig.3 Effects of applied voltage on  $\text{NH}_3$  decomposition.

### (3.2) H<sub>2</sub> 生成挙動

Fig. 4 は、NH<sub>3</sub>/Ar 流量に対する水素生成濃度を印加電圧をパラメータとして示した図である。H<sub>2</sub> 濃度は、NH<sub>3</sub>/Ar 流量の増加とともに減少すること、また印加電圧の増加とともに増加した。この水素生成挙動は、アンモニア分解率と比例的な関係にあることから、(1)、(2)式のように NH<sub>3</sub> が NH<sub>2</sub> ラジカルや NH ラジカルとなる過程で生成すると考えられる。

Fig. 5 は、Fig. 4 の結果を印加電圧と H<sub>2</sub> 濃度の関係として示した図である。NH<sub>3</sub>/Ar ガス流量 0.2 L/min に注目すると、印加電圧 12 kV 以上で H<sub>2</sub> 濃度が 6000 ppm 付近で一定となることがわかった。最も簡単に考えて、水素生成が(3)式によるとすれば、この時の水素転換率は、 $6000/(4900 \times 1.5) \times 100 = 81.6\%$  と計算でき、滞留エネルギー密度が高い条件では NH<sub>2</sub> ラジカルや NH ラジカルの生成割合はかなり少ないことがわかった。

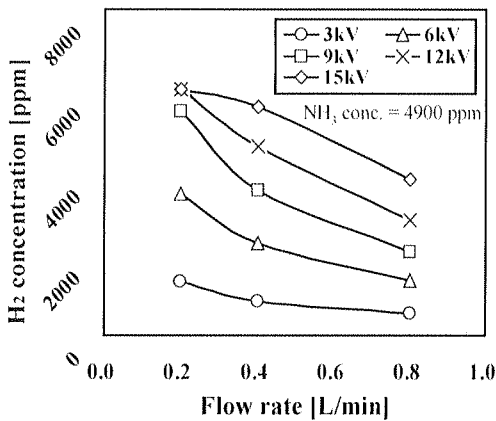
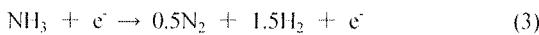


図4 H<sub>2</sub> 濃度に及ぼす NH<sub>3</sub>/Ar ガス流量と印加電圧の影響  
Fig. 4 Effects of flow rates of NH<sub>3</sub>/Ar and applied voltage on hydrogen concentration at the plasma reactor exit.

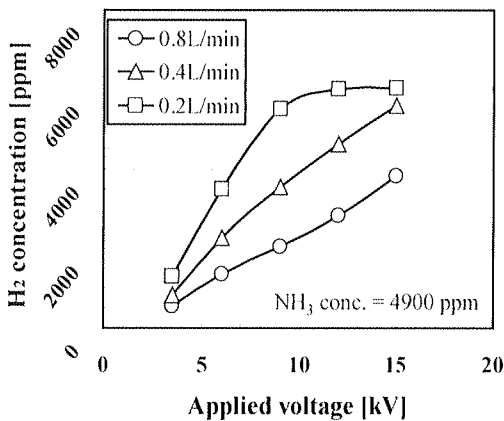


図5 印加電圧に対する H<sub>2</sub> 濃度の変化  
Fig. 5 Variation in hydrogen concentration as a function of applied voltages.

### (3.3) N<sub>2</sub> 生成挙動

Fig. 6 は、プラズマリアクター出口 N<sub>2</sub> 濃度に対する脱硝ガ

ス流量の影響に関して印加電圧をパラメータとして示した図である。N<sub>2</sub> 濃度は、H<sub>2</sub> 濃度の生成挙動 (Fig.4) と同様の挙動を示し、滞留エネルギー密度が高い条件ほど N<sub>2</sub> 濃度が高くなる結果が得られた。

N<sub>2</sub> 生成が(3)式に従うとすると、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 濃度比は 3 になるが、滞留エネルギー密度が高いが最も高い条件 (NH<sub>3</sub>/Ar 流量=0.2 L/min, 15 kV) での H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 濃度比は 13 であり、N<sub>2</sub> への転換率は非常に低いことがわかる。これは、N<sub>m</sub>H<sub>n</sub> 化合物の生成が起きていることを示唆している。しかしながら、現在、このような化合物を直接定量する手段を持っていないため、ここでは、プラズマで生成した励起アンモニアを酸化し、NO の生成挙動から N<sub>m</sub>H<sub>n</sub> 化合物の化学種を推定する。

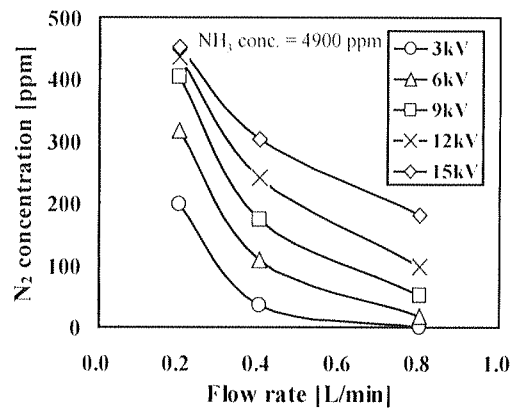


図6 生成 N<sub>2</sub> 濃度に対する脱硝ガス流量の影響  
Fig. 6 Effects of flow rates of NH<sub>3</sub>/Ar gas mixture on nitrogen concentration at the plasma reactor exit.

### (3.4) 励起 NH<sub>3</sub> の酸化実験

Fig. 7 は、印加電圧 3.5–12 kV で NH<sub>3</sub> をプラズマで励起し、その励起アンモニアを反応温度 500–800°C で酸化した時の NO 生成濃度の変化である。ここでプラズマリアクターに供給した NH<sub>3</sub> 濃度は 791 ppm、流量 0.5 L/min、酸素濃度は 8.3% である。図中にはプラズマ励起しない場合 (印加電圧 0 kV) のデータもプロットしてある。

Fig.7 を詳細にみると、温度が低い条件 (例えば 650°C) では、比較的高い電圧で NO 生成濃度がピークとなるが、温度が高くなるほど低い電圧で NO 生成濃度がピークとなることがわかる。これは、各印加電圧で N<sub>m</sub>H<sub>n</sub> 化合物の生成濃度が異なることを意味している。

比較のため、Fig.8 にはラジカルインジェクション法による脱硝特性を示す<sup>(4)</sup>。ある印加電圧で脱硝率は最大値を示すこと、温度が高いほど最大脱硝率を示す印加電圧は低くなるが、この脱硝率が最大となる印加電圧は、Fig.7 で示した NO 生成ピークの印加電圧とほぼ一致することがわかった。言い換えると、Fig.7 で最大 NO 濃度を示す条件がラジカルインジェクション法で最大脱硝率を示す条件である。したがって、Fig.7 の酸化反応機構を解明できれば、Fig.8 の脱硝反応機構も説明できると考えられる。

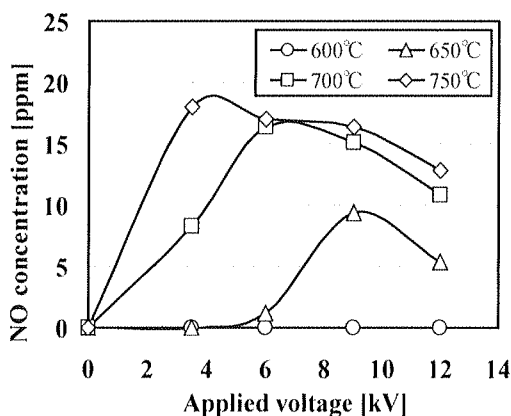


図7 励起 NH<sub>3</sub> の酸化による NO 生成特性

Fig.7 Characteristics of NO formation in oxidation of excited ammonia by DBD.

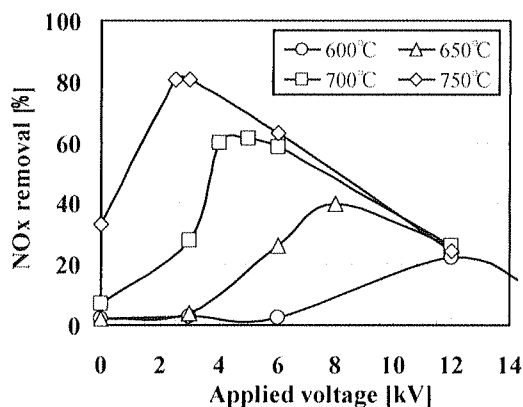


図8 ラジカルインジェクション法における脱硝特性<sup>(4)</sup>

Fig.8 Characteristics of NO removal by radical injection.

#### 4. 脱硝メカニズムの検討

Fig.7 の励起アンモニアの酸化挙動から、励起アンモニア中の N<sub>m</sub>H<sub>n</sub> 化合物の化学種を推定することを目的に、NO 生成に関する素反応シミュレーションを行った。素反応計算には Miller & Bowman の NO<sub>x</sub> 生成・還元メカニズム<sup>(6)</sup>を用いた。計算には、汎用の化学反応機構解析ソフトウェアである CHEMKIN-PRO を使用した。反応器モデルにはプラグフローリアクター(PFR)を用い、初期条件として N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>m</sub>H<sub>n</sub> 化合物の濃度を与えた。N<sub>m</sub>H<sub>n</sub> 化合物は(4)–(6)式により生成する N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> と N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を想定し、実験で得られた H<sub>2</sub> 濃度から各々の濃度を推定した。

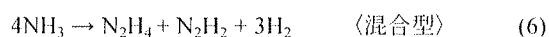


Fig.9 は、(4)–(6)の反応を仮定した時の反応温度による NO<sub>x</sub> 生成濃度の計算結果である。図中には、比較のため実

験結果もプロットした。(5)式を仮定し、NH 化学種が N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> のみとした場合、NO は生成しないことが計算された。また、(4), (6)式を仮定すると、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が占める割合が高いほど NO 生成量が増加することが計算された。

しかしながら、図からわかるように、計算結果とシミュレーション結果は大きく傾向が異なり、本報の仮定では、N<sub>m</sub>H<sub>n</sub> 化合物の正体を明らかにできなかった。シミュレーションは、脱硝メカニズムに大きく依存するため、今後、質量分析などの手法で N<sub>m</sub>H<sub>n</sub> 化合物を定量する手法が望まれる。

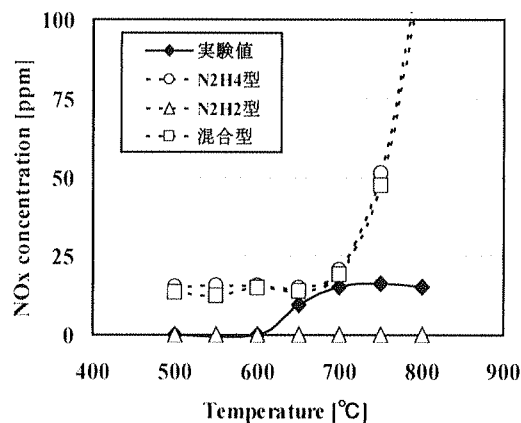


図9 素反応計算と実験結果の比較図

Fig.9 Comparison between elemental reaction analysis and experimental results.

#### 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) J.A. Miller, C.T. Bowman, *Prog. Energy Combust. Sci.* **15** (1989) 287.