

DBD で改質したアンモニアによる脱硝反応のメカニズム

神原 信志 武山 彰宏* (岐阜大学)

DeNO_x mechanisms of ammonia injection activated by DBD plasma

Shinji KAMBARA, Akihiro TAKEYAMA*, (Gifu University)

To broaden and lower the temperature window of the selective non catalytic reduction (SNCR) of nitric oxide (NO), the use of activated ammonia as the reduction agent was examined. An intermittent dielectric barrier discharge (DBD) was employed to generate activated ammonia from molecular ammonia. Chemical composition was clear by gas analysis at exit of the DBD reactor, it found that the main species of the activate ammonia were H₂ and N₂. The effects ammonia radicals on NO removal were examined by changing pipe length of ammonia transportation. By experiments and chemical kinetics simulation, it was clear that H₂ was strongly contributed to enlargement of temperature window of DeNO_x.

キーワード：誘電体バリア放電, NO_x, アンモニア, 水素, Temperature window

(Keywords: DBD, NO_x, Ammonia, Hydrogen, Temperature window)

1. 緒言

種々の燃焼プロセスから排出される窒素酸化物 (NO_x) は、世界的にその排出規制が強化・拡大されている。先進国で大気汚染が深刻になり始めた 1970 年代以降、燃焼過程における NO_x 生成・還元メカニズムに関する研究や排ガスの脱硝法に関する研究開発は数多く行なわれてきた⁽¹⁾。現在の大規模燃焼プロセスでは、二段燃焼と選択的触媒脱硝法 (SCR) が多く採用されている。

最近、廃棄物焼却炉などの中小規模の燃焼設備でも厳しい NO_x 濃度規制が地域協定等で実施されるようになり、脱硝設備の設置が必要となってきた。中小規模の燃焼炉では設置面積や設備コストの面で、無触媒脱硝法 (SNCR) が望まれている。しかし、SNCR における反応温度範囲は 850–1175°C (Temperature window という) の高温域にあり⁽²⁾、中小規模の燃焼炉や焼却炉では高温域での反応時間を十分確保できず脱硝率が低下するという問題がある。また、焼却炉では炉出口に SNCR 装置を設置するのが望ましいが、炉出口温度は 750°C 程度であり、SNCR を適用することができない。これらの課題の解決には、Temperature window を低温側に拡大する方策が必要である。

著者らは、NH₃ を大気圧プラズマ (誘電体バリア放電: DBD) で励起し、それを排ガスに吹き込むと、Temperature window が低温側に 150 °C 拡大することを見いだした⁽³⁾⁻⁽⁴⁾。すなわち、DBD で改質したアンモニアを用いれば (改質アンモニア脱硝法という)、中小規模の燃焼炉や焼却炉用の SNCR を確立できる可能性がある。

改質アンモニア脱硝法を実用化するにあたっては、その反応メカニズムを知っておく必要がある。本報では、改質アンモニア脱硝法の反応メカニズムを解明することを目的として、改質 NH₃ 化学種の組成を測定し、主な化学種について脱硝に及ぼす影響を調べた。

2. 実験装置および実験方法

(2.1) 実験装置及び方法

Fig.1 に改質アンモニア脱硝実験装置を示す。プラズマリアクターは石英製円筒二重管構造で、外管外径 61 mm (厚さ $t=2$ mm)、内管外径 54 mm ($t=2$)、長さ 490 mm であり、ギャップ長 (外管と内管の隙間) は 1.5 mm である。高電圧電極 (SUS316) を内管内側に設置し、接地電極 (SUS316 パンチングメタル) は外管周囲に巻き付けている。接地電極の長さは 360 mm である。

ガスブレンダー付きのマスフローコントローラーで流量調整した NH₃/Ar 混合ガスをギャップ部に流し、澤藤電機製高電圧パルス電源を用いて、誘電体バリア放電により大気圧プラズマを発生させ、アンモニアを改質した。

モデルガス (NO/O₂/N₂) もまた、ガスブレンダー付きのマスフローコントローラーで流量を調整し、所定の濃度に設定した後、内径 46 mm の石英予熱管に供給し、電気ヒーターで 500°C に予熱した。モデルガスと改質アンモニアは混合室で合流した後、長さ 600 mm の石英反応管に流入する。脱硝実験では、石英反応管の温度を 500–800°C に変化させ、反応後のガス組成を測定することで脱硝率の変化を調べた。

ガス組成は、NO_x (HORIBA VIA510), N₂O (HORIBA VIA 510), O₂ ((SHIMAZU NOA-7000) 分析計を用いて連続分析を行った。

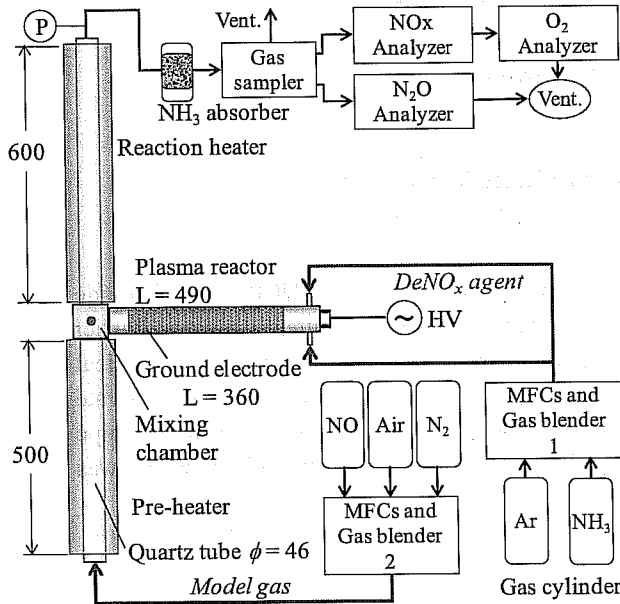


図1 改質アンモニア脱硝装置

Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

〈2.2〉 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 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。

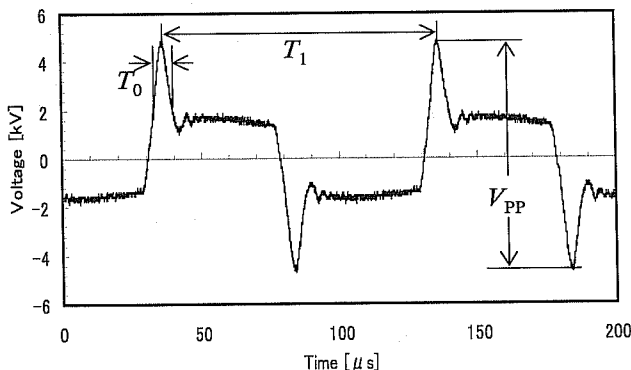


図2 高周波パルス電源の電圧波形

Fig. 2 Waveform of the applied voltage.

($F_0 = 3$ L/min, $V_{pp} = 10$ kV, $R_R = 10$ kHz, $T_0 = 10$ μ s)

〈2.3〉 実験条件

Table1 に実験条件を示す。条件 1 (Ex.1) では、酸素濃度

を 2.1% 一定とした時の反応温度に対する脱硝率の変化を調べた。Ex.2 については 3.3 項で述べる。Ex.3 では Feed line のパイプ長さの影響を調べた。

表 1 実験条件

Table1. Experimental conditions.

	Unit	Ex.1	Ex.2	Ex.3
		Baseline	H ₂ addition	Pipe length
Repetition rate	kHz	10	—	10
Applied voltage	kV	0-15	—	3-15
NO conc.	ppm	500	500	500
O ₂ conc.	%	2.1	8.3	2.1
NH ₃ /NO	—	1.0, 1.5	1.5	2.0
Flow rate	L/min	3.0	3.0	3.0
Pipe length	m	0	—	0-22

3. 実験結果

〈3.1〉 改質アンモニアによる脱硝特性

Fig.3 に、実験条件 Ex.1 における DBD 脱硝法での反応温度に対する脱硝率の変化を NH₃/NO モル比 ($MR = 1.0, 1.5$) をパラメーターとして示した。図には比較として、大気圧プラズマを消して NH₃ を励起しない時 (Thermal 脱硝) の脱硝率の変化も示した。

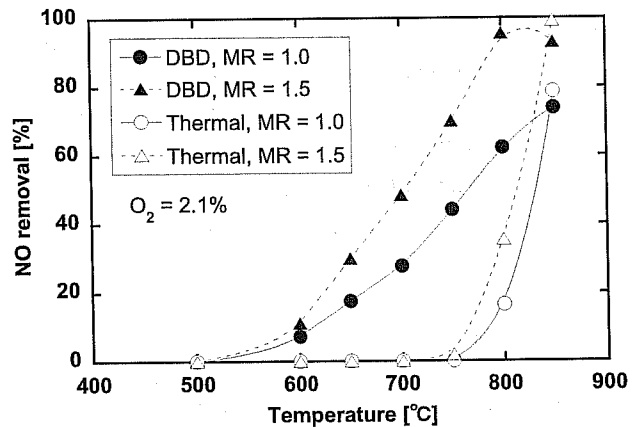


図3 DBD 脱硝法と Thermal 脱硝法の比較

Fig.3 NO removal performances in DBD deNO_x and thermal deNO_x.

Thermal 脱硝法では、これまで知られているとおり⁽²⁾, 750°C 付近から急激に脱硝反応が始まり、850°C では $MR = 1.0$ で約 80%, $MR = 1.5$ で約 95% の脱硝率を示した。一方、DBD 脱硝法では 600°C 以上で脱硝反応が開始し、反応温度に比例するように脱硝率は増加し、どの温度においても Thermal 脱硝法よりも高い脱硝率を示した。脱硝開始温度で比較すると、DBD 脱硝法は Thermal 脱硝よりも Temperature Window が低温側に約 150°C に拡大したと言える。

〈3.2〉 改質 NH₃ の化学組成

次に NH₃ 改質で生成する安定化学種を明らかにするため、DBD 反応器入出口の化学組成を測定した。

Fig.4 に改質アンモニア組成測定装置を示す。DBD 反応器出口に、キャピラリー-TCD ガスクロマトグラフ (Agilent 3000A) を接続し H₂, N₂ 濃度を測定した。また、光音響式 FT-IR (GASERA F10) で NH₃ 濃度を測定し、その他の化学種については四重極形質量分析計(SRS Inc., QMS200)を用いて測定した。

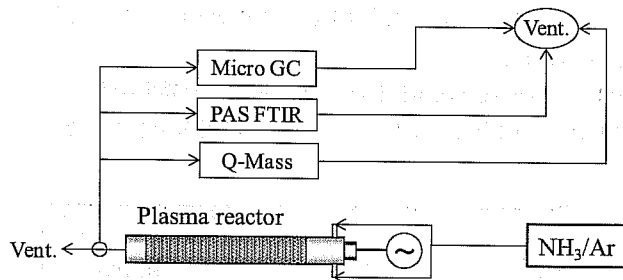
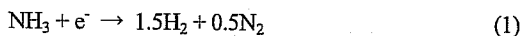


図4. 改質アンモニア組成測定装置

Fig.4 Experimental setup to measure chemical composition at DBD reactor exit.

Fig.5 に Ex.1 の条件における DBD 反応器出口のガス組成を NH₃ からの転換率として示す。転換率は(1)式の巨視的な NH₃ 分解反応をもとに、H₂ および N₂ の転換率をそれぞれ(2), (3)式で求めた。



$$C_{\text{H}_2} = [\text{H}_2] / (1.5 \times [\text{NH}_3]_i \times D_{\text{NH}_3}) \quad (2)$$

$$C_{\text{N}_2} = [\text{N}_2] / (0.5 \times [\text{NH}_3]_i \times D_{\text{NH}_3}) \quad (3)$$

ここで [NH₃]_i は DBD 反応器入口の NH₃ 濃度 [ppm], [H₂], [N₂] はそれぞれ DBD 反応器出口の H₂ 濃度 [ppm], N₂ 濃度 [ppm], D_{NH₃} は DBD 反応器入出口の NH₃ 濃度から求まる NH₃ 分解率 [-] である。

Fig.5 から明らかなように、NH₃ 改質で生成する主な化学種は H₂ であることが確認された。

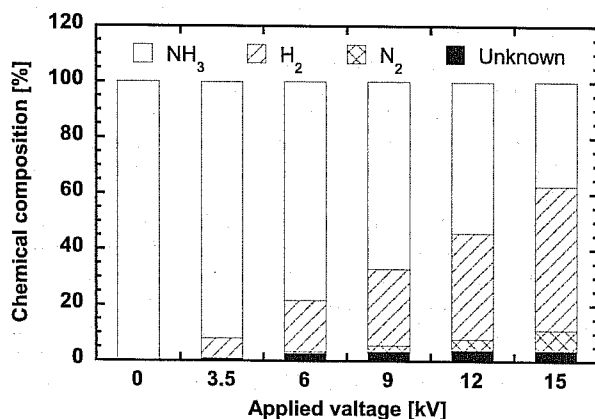


図5 改質アンモニア化学組成

Fig. 5 Chemical composition of excited ammonia at the DBD reactor exit.

Lyon ら⁽⁵⁾は、Thermal 脱硝において H₂ を添加すると Temperature Window が約 150°C 低温側にシフトすることを示した。これより、DBD 脱硝法における Temperature Window の低温側への拡大は、H₂ が強く関与していると考えられる。

〈3.3〉 脱硝に及ぼす H₂ の影響

NH₃ 改質で生成する安定化学種は主に H₂ であることが明らかとなった。そこで、Fig.5 で得られた各印加電圧の NH₃/H₂/Ar 組成のガスを調整、直接混合室に投入し改質アンモニア脱硝法との脱硝特性を比較した (Ex.2)。結果を Fig.6 に示す。NH₃/H₂/Ar 直接投入の結果は、対応した印加電圧の値にプロットしてある。ここで O₂ 濃度 8.3%, NH₃/NO モル比 1.5 とした。

反応温度 750°C においては改質アンモニア、NH₃/H₂/Ar 直接投入ともに 3.5kV で脱硝率は最大となり、その後印加電圧の増加に伴い脱硝率は低下した。650°C でも 10kV 付近をピークに脱硝率が下がる傾向が改質アンモニア、NH₃/H₂/Ar 直接投入どちらともに見られた。すなわち、H₂ が脱硝 Temperature window の低温側への拡大の効果をもつと同時に、脱硝率の向上にも寄与していることが明らかとなった。

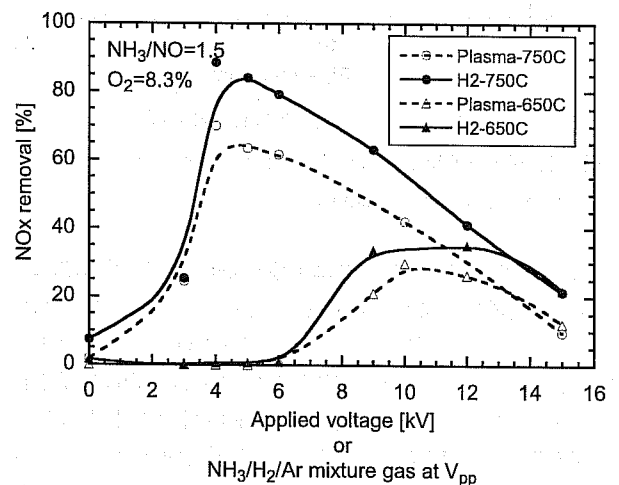


図6 DBD と NH₃/H₂/Ar との脱硝比較

Fig.6 Comparison of DeNOx performances between DBD and NH₃/H₂/Ar gas.

〈3.4〉 パイプ長の影響

Fig.5 において、印加電圧が 6kV 以上で Unknown の化学種が存在し、Fig.6 では、NH₃/H₂/Ar 直接投入脱硝は改質アンモニア脱硝と同じ挙動を示したものの、脱硝率は常に DBD 脱硝を上回っていた。これは、改質したアンモニアの生成物は H₂ のみではなく、NH_i であらわされるラジカル種が生成されている可能性が考えられる。不安定なラジカル種は時間の経過とともに失活する。Fig.1 の実験装置は DBD 反応器から混合室までの間が 0m であるため、失活は起きていないと考えられる。しかし、

実際のプロセスではDBD反応器から混合室まで、最長20m程度のFeed pipeが必要であり、混合室投入時にはラジカルが失活していることが予測される。

そこで、DBD反応器出口から、混合室までの距離を0-22mに変化させ、ラジカルを失活させた時の脱硝率の変化により、ラジカルが脱硝に関与しているかを調べた(Ex.3)。

Fig.7は、反応温度600・650および700°CにおけるMR=2.0でのパイプライン長による脱硝率の変化である。パイプライン長が変化しても脱硝率は変化せず、NH₃改質で生成するであろうラジカルは、脱硝性能に影響を及ぼさないことがわかった。言い換えると、DBD脱硝法においては、NH₃改質で生成する安定化学種のみがTemperature windowの拡大に貢献している。

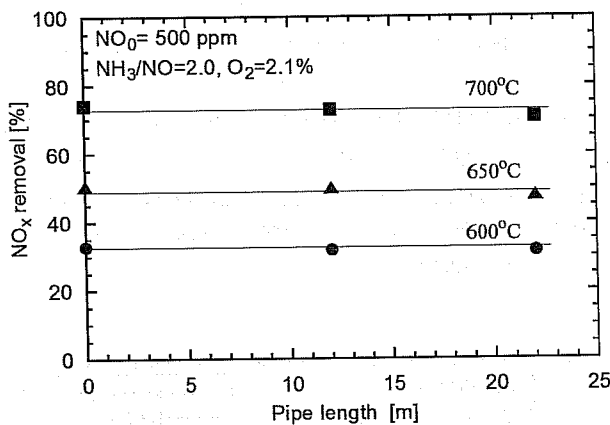


図7 パイプ長による脱硝率の変化

Fig. 7. Effect of the pipe length for transportation of activated ammonia on NO removal.

(3.5) DBD改質アンモニア脱硝法の反応メカニズム

DBD改質アンモニア脱硝法の反応メカニズムを解明するため、脱硝の素反応計算にMiller & Bowmanのモデルを用いて、改質アンモニア脱硝反応について素反応計算を行った。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NO, N₂, O₂(モデルガス), NH₃, H₂, Ar(改質アンモニア)化学種の濃度を与えた。

Fig.8は、脱硝計算結果をFig.6の反応温度750°Cの実験結果と比較したものである。計算結果は改質アンモニア脱硝およびNH₃/H₂/Ar直接投入脱硝を同じ挙動と示しており、H₂がTemperature windowの拡大に寄与していることがシミュレーションからも明らかになった。

4. 結言

大気圧プラズマ(DBD)を用いてNH₃ガスを改質し、それを排ガスに吹き込む無触媒脱硝法(DBD脱硝法)の実用

特性を評価することを目的に、パイプライン距離が脱硝率に及ぼす影響を調べ、以下の結論を得た。

- (1) DBD脱硝法では600°C以上で脱硝反応が開始し、反応温度に比例するように脱硝率は増加した。600°C-850°Cの範囲で、Thermal脱硝法も高い脱硝率を示した。DBD脱硝法はThermal脱硝よりもTemperature Windowが低温側に約150°Cに拡大した。
- (2) 改質NH₃の輸送パイプライン長を0-22mに変化させても脱硝率は変化せず、DBD脱硝法は実プロセスへの適用性が高いことがわかった。
- (3) DBD反応器出口の改質NH₃の主成分はH₂であることが明らかとなった。
- (4) H₂はTemperature windowの低温側拡大の効果をもち、さらに脱硝率の向上にも寄与していることが明らかとなった。

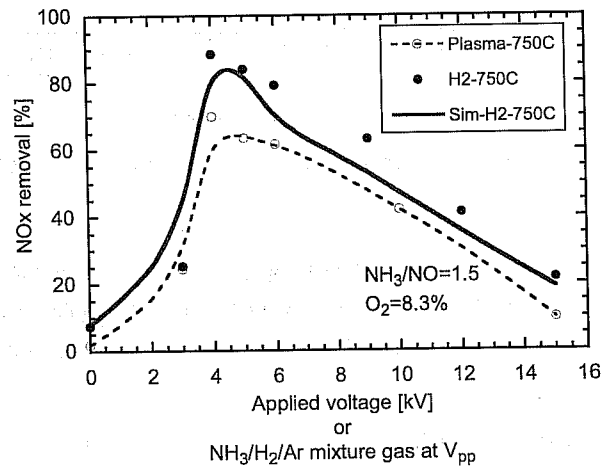


図8 脱硝シミュレーション結果

Fig. 8. Simulation result of NOx removal by elemental chemical kinetics.

文 献

- (1) Javeda M. T., Irfana N., Gibbs B. M., "Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction", *Journal of Environment Management*, Vol. 83 pp.251-289 (2007).
- (2) Lyon R.K., "Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using NH₃", US. Patent 3900554, 1975.
- (3) Kambara, S., Kumano, Y., Moritomi, H., Nagao, I., Yamamoto, K., Yukimura, K., Maruyama, T., "Optimum Conditions for NO Reduction Using Intermittent Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure", *Japan Journal Applied Physics*, Vol. 44, No. 3 Part I pp.1427-1430 (2005).
- (4) Kambara, S., Kumano, Y., Yukimura, K., "DeNOx Characteristics Using Two Staged Radical Injection Techniques", *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol.16, No. 3 pp.778-784 (2009).
- (5) Lyon, R. K., Hardy, J. E., "Discovery and development of thermal DeNOx process", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 25, No. 1 pp. 19-24 (1986).