

大気圧プラズマで生成させたアンモニアラジカルによる高効率排煙脱硝

High Efficiency NO Reduction by Ammonia Radicals Generated from Atmospheric Plasma

○神原 信志 (岐阜大)

熊野 雄太 (岐阜大)

守富 寛 (岐阜大)

行村 建 (同志社大)

Shinji KAMBARA, Yuta KUMANO, Hiroshi MORITOMI, Gifu University, Yanagido 1-1, Gifu.

Ken Yukimura, Doshisha University, 1-3 Tatara, Miyakodani, Kyotanabe, Kyoto.

Ammonia radicals were produced in a radical injector using an intermittent one cycle pulsed power source were injected into simulation gas (NO/O₂/N₂). NO was removed efficiently by ammonia radicals which were externally generated by flowing the NH₃ gas diluted with Ar gas through a dielectric barrier discharge (DBD). In order to find optimum parameters for NO reduction and energy efficiency, the reaction temperature, the applied voltage, the NO gas concentration, and the ammonia concentration and flow rate were varied. A maximum energy efficiency of 40 g/kWh at a NO_x reduction of over 99 % is obtained under the optimum condition.

Key Words: dielectric barrier discharge, NO reduction, ammonia radicals, radical radical injection

1. はじめに

従来、排ガス中の窒素酸化物を処理するために、アンモニアと触媒を用いる触媒脱硝装置が主に大型ボイラで用いられているが、これらの装置は、設置面積や装置コスト、ランニングコストが多額であり、中小規模の焼却炉や燃焼炉には適さない。しかし、近年の環境規制の強化を考えると、中小規模の焼却炉でさえも大型炉並みに規制されることが十分考えられ、安価で高効率な乾式脱硝装置の実用化が切望されている。

本研究は、廃棄物燃焼炉や重油、ガス、石炭ボイラー等から排出される窒素酸化物を、低廉な設備コスト及び運転コストで高効率に除去するための乾式脱硝装置を開発することを目的としている。本装置は、エネルギー密度の低い大気圧プラズマで生成させたアンモニアラジカル (NH_i) の高い反応性に着目し、それを排ガス内に吹き込むことにより (ラジカルインジェクション)、ラジカル連鎖反応を利用して同時脱硫脱硝を行うことを特徴としている¹⁾⁻⁶⁾。

2. 実験装置及び方法

Fig.1 に実験装置の概略図を示す。装置は、予熱ヒーターを備えたモデル排ガスの流路と大気圧プラズマでアンモニアラジカルを生成させるラジカルインジェクター、ガス流量制御装置、排ガス組成分析装置 (NO, NO₂, N₂O, O₂)、高電圧パルス電源から成る。モデル排ガスとして、NO (N₂ バランス) と O₂ ガス (N₂ バランス) および N₂ をガスブレンダーにより所定のガス濃度、流量に調節して供給した。ラジカルインジェクターは、円筒二重管型であり、内管に高電圧を印加、外管をアースする。二重管のすきま (ギャップ: 1.5 mm

または 5 mm) に Ar と混合した NH₃ を流す。誘電体バリア放電(DBD)により生成された NH_i ラジカルは、モデル排ガスに吹き込まれ、NO が除去される。反応管出口ガスの NO, NO₂, N₂O の濃度変化を測定し、後述する定義により NO の脱硝率を求めた。

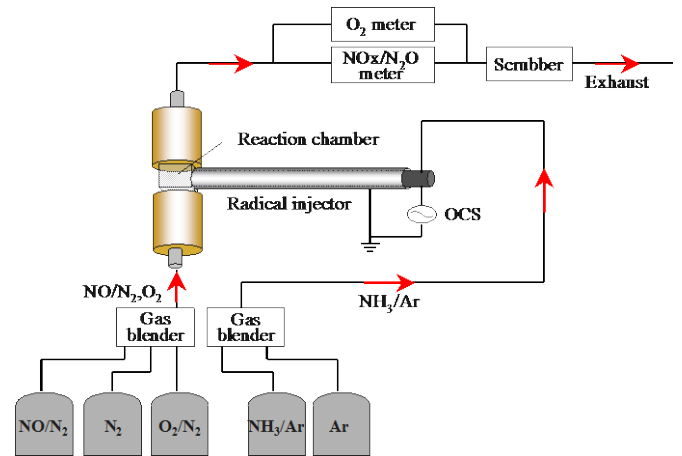


Fig.1 ラジカルインジェクション脱硝装置の概観

脱硝率は次式で定義する。ここで、[NO_x]_i は初期 NO 濃度、[NO_x]_f は脱硝後の NO 濃度である。

$$\text{NOx Reduction} = \frac{[\text{NOx}]_i - [\text{NOx}]_f}{[\text{NOx}]_i} \times 100\% \quad (1)$$

$$[\text{NOx}] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2] + [\text{N}_2\text{O}] \quad (2)$$

プラズマを発生させる高周波電源には、正弦波 2 波からなるインパルス型高周波電源（ハイデン研究所製 PHF-2K-2V 型）を用い、Fig.2 に示すような正弦波のパルス電圧(1 周期 $T_0=10 \mu\text{s}$)を一定の繰り返し周期 T_1 で印加した。 T_1 の逆数は周波数に相当する繰り返し数 R_R として定義した。電源装置の特性として印加電圧の正弦波パルスは、正の半波のピーク電圧より負の半波のピーク電圧のほうが大きい波形となる。このため、印加電圧の基準値は、正弦波パルス電圧の最大値と最小値の差である V_{pp} を用いた。

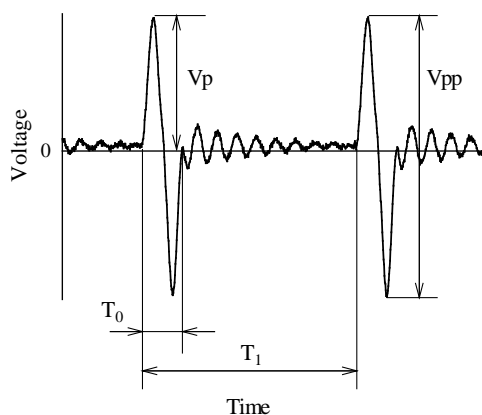


Fig. 2 高周波電源の正弦波パルス電圧の波形

実験は、NO 初期濃度 500ppm, 印加電圧 $V_{pp}=3\sim 15 \text{ kV}$, 繰り返し数 $R_R=10 \text{ kHz}$, 反応温度 483°C , 酸素濃度 0~5%, NH_3/NO モル比 1.0~1.5 の条件で行った。

3. 実験結果

Fig. 3 に NH_3/NO モル比 1.0, ギャップ長 5.0 mm, NO 初期濃度 500 ppm における印加電圧と脱硝率の関係を O_2 濃度をパラメータとして示した。 $\text{O}_2=0\%$ 時を除き、いずれの O_2 濃度の場合においても印加電圧 4 kV 付近で脱硝率が最大となり、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することを示唆している。一方、 O_2 濃度 1%以上では、 O_2 濃度が増加するほど、脱硝率は減少する傾向にある。 $\text{O}_2=1\%$, 印加電圧 4 kV の時、最大脱硝率 99%を得た。

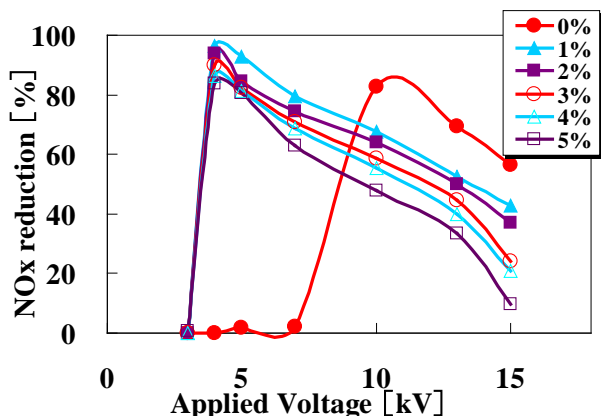


Fig. 3 O_2 濃度が印加電圧と脱硝率の関係に及ぼす影響

Fig.4 には、酸素濃度 2%の時の脱硝率に及ぼす NH_3/NO モル比の影響を印加電圧をパラメータとして示す。低モル比では最適な印加電圧付近でのみ高脱硝率となるが、モル比が増加するにつれて電圧の影響は小さくなる。

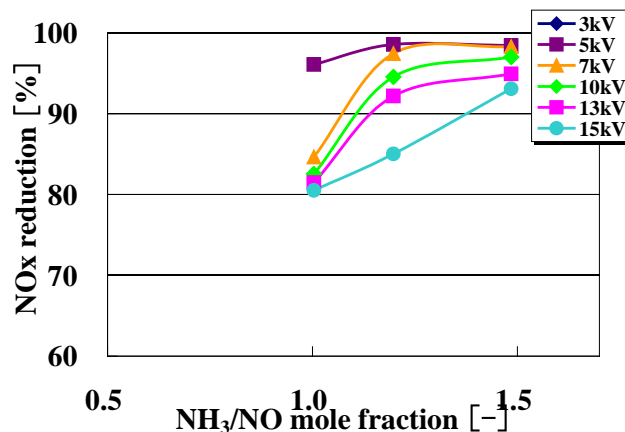


Fig. 4 脱硝率に及ぼす NH_3/NO モル比の影響

Fig. 5 には反応温度が脱硝率に及ぼす影響を示す。酸素濃度 3%, モル比 1.0 である。脱硝率は反応温度に大きく依存し、温度が低下するほど脱硝率は低くなる。 340°C では、印加電圧 15 kV でも脱硝反応は起こらない。

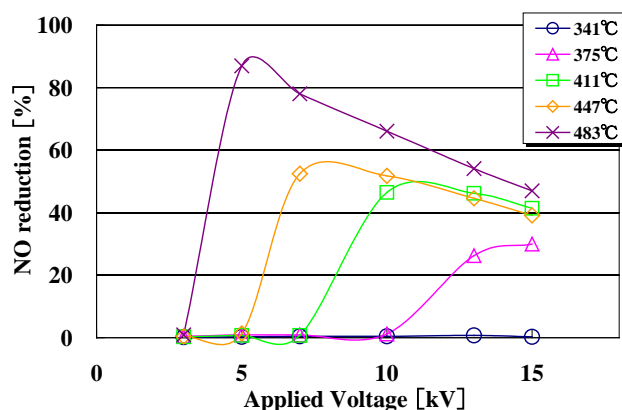
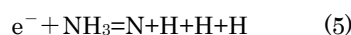
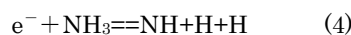
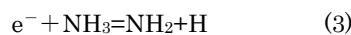


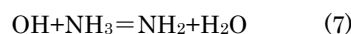
Fig. 5 脱硝率に及ぼす反応温度の影響

4. 考察

低温プラズマにアンモニアガスを通過させると、次のように NH_i ラジカルが生成する。



生成した NH_i ラジカルは主に次の反応によって脱硝反応に寄与する。



したがって、低温プラズマ内で NH_2 ラジカルが多く生成するほど脱硝反応は進行するものと考えられる。

Fig.3 では、低電圧において高脱硝率が得られた。これは、低電圧時、アンモニアガスに与えられるエネルギーは低いた

め、(3)の反応が主となり(6)の反応が進んだと考えられる。電圧を高くしていくと(3)の反応は(4)そして(5)と進み、脱硝に有効なラジカル NH_2 が消滅するため、脱硝率は低くなると思われる。

モル比の影響においては、アンモニア単位 mol あたりのエネルギー投入量を考えると、低モル比では高電圧において NH_3 は N ラジカルまで分解されるが、高モル比ではその影響は少なくなると考えられる。

温度の影響は(6)の反応の温度依存性として解釈できる。

以上のように、本実験において、脱硝率に影響を及ぼすパラメータは、印加電圧、周波数、NO 初期濃度、 O_2 濃度、 NH_3/NO モル比、ラジカルインジェクタ内 NH_3 滞留時間、ギャップ長が考えられる。スケールアップのためには、これらの影響を一般的に整理する必要がある。そこで、 NH_2 ラジカルの生成を支配していると考えられるアンモニアガスのエネルギー密度 d (J/cm^3) と脱硝のエネルギー効率 η (g/kWh) を次のように定義し、その関係を調べた。

$$d = \frac{E_1 \times R_R \times \theta}{V} \quad (7)$$

$$\eta = F \times \frac{908}{10^6} \times \frac{\Delta}{100} \times \frac{30}{22.4} \times \frac{1}{P} \quad (8)$$

ここで、 E_1 は 1 周期あたりのエネルギー (mJ)、 θ はガスの滞留時間 (s)、 V はラジカルインジェクターギャップ体積 (m^3)、 F は NO ガス流量 (l/min)、 Δ は脱硝率、 P はプラズマの消費電力 (kWh) である。

Fig. 6 に、 O_2 濃度 1% のギャップ長別 (1.5 mm と 5.0 mm) のエネルギー密度とエネルギー効率の関係を示した。それぞれのプロットは、印加電圧や NH_3 滞留時、NO 初期濃度、 NH_3/NO モル比がそれぞれ異なるが、両者は同一の特性を示すことがわかる。すなわち、 O_2 濃度を一定とすると、反応器の設計においてエネルギー密度を決定することにより、エネルギー効率を予測できる。

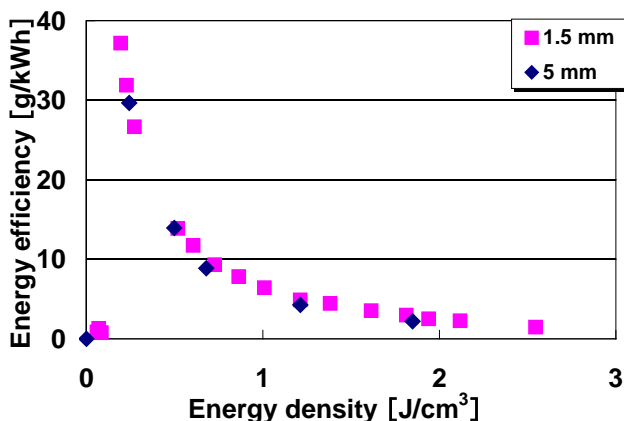


Fig. 6 エネルギー密度とエネルギー効率の関係

5. まとめ

低温プラズマ中にアンモニアガスを通過させ、アンモニアラジカルを生成させ、それを NO 模擬ガスに吹き込む脱硝実験を行った。印加電圧、反応温度、酸素濃度、モル比、ギャ

ップ長の影響が調べられた。以下の結論が得られた。

- 1) いずれの酸素濃度においても印加電圧 4kV 付近で最大脱硝率が得られ、印加電圧を高くするに従って、脱硝率は低下する。酸素濃度 1%、印加電圧 4kV で脱硝率 99% が得られた。
- 2) 低モル比では印加電圧 4 kV 付近でのみ高脱硝率となるが、モル比が増加するにつれて脱硝率に及ぼす印加電圧の影響は小さくなる。
- 3) 脱硝率は反応温度に大きく依存し、温度が低下するほど脱硝率は低くなる。340°C では、印加電圧 15 kV でも脱硝反応は起こらない。
- 4) 以上の挙動を、脱硝ラジカル反応機構より考察し、 NH_2 ラジカルが多量に生成するプラズマ条件が脱硝率を高めると推察した。
- 5) 様々なパラメータの影響を一般的に整理するために、エネルギー密度とエネルギー効率を定義し、両者の関係を調べた。両者の関係はパラメータの影響を受けず、同様の特性を示した。

参考文献

- 1) Correlation of energy efficiency of NO removal by intermittent DBD radical, Ken Yukimura, Kensuke Kawamura, Shinji Kambara, Hiroshi Moritomi, Toru Yamashita, *IEEE TRANSACTIONS OF PLASMA SCIENCE*, **33**(2), 763-770, 2005.
- 2) Optimum Conditions for NO Reduction Using Intermittent Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure, Shinji Kambara, Yuta Kumano, Hiroshi Moritomi, Issei Nagao, Kiwamu Yamamoto, Ken Yukimura, Toshiro Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, Part I, 1427-1430, 2005.
- 3) Oxygen effect of high concentration NO removal using an intermittent DBD, Kiwamu Yamamoto, Kensuke Kawamura, Ken Yukimura, Shinji Kambara, Hiroshi Moritomi, Toru Yamashita, Toshiro Maruyama, *Vacuum*, **73**, 583-588, 2004.
- 4) Effect of O_2 on NO removal by ammonia radical injection using one-cycle sinusoidal power source, Kiwamu Yamamoto, Ken Yukimura, Shinji Kambara, Hiroshi Moritomi, Toru Yamashita, Toshiro Maruyama, *Thin Solid Film*, **457**, 39-43, 2004.
- 5) NOx removal using nitrogen gas activated by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure, I. Nagao, M. Nishida, K. Yukimura, S. Kambara and T. Maruyama, *Vacuum*, **65**, 481-487, 2002.
- 6) NOx Removal Using Ammonia Radicals Prepared by Intermittent Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure, M. Nishida, K. Yukimura, S. Kambara and T. Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, Part I, No. 2B, 1114-1117, 2001.