

ラジカルインジェクション脱硝法の化学反応機構

Chemical Reaction Mechanism of Radical Injection De-NO_x System熊野 雄太¹・神原 信志^{1*}・守富 寛¹・行村 建²KUMANO, Yuta¹, KAMBARA, Shinji^{1*}, MORITOMI, Hiroshi¹, YUKIMURA, Ken²¹ 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, Japan² 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アンモニア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、アンモニア (NH₃) を低温プラズマに通過させることにより、一酸化窒素 (NO) の除去に有効なアンモニアラジカル (NH₂, N) を生成させ、それを燃焼プロセスあるいは燃焼排ガスに吹き込むことで、高効率に脱硝反応を行う方法である。このラジカルインジェクション法は、装置が小型で単純なこと、排ガス全体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いことから経済性に優れ、最近注目されている。

これまでの研究においては、反応温度、印加電圧、酸素濃度、NO初期濃度、NH₃/NOモル比の影響を考察してきた。また、実用化を考慮し、更なる高効率化と適用条件の拡大を目的に、ラジカルインジェクターのギャップ長の最適化、低NO濃度処理および高酸素濃度条件下での特性を調べ、ラジカルインジェクション法の脱硝性能は、エネルギー密度あるいはエネルギー効率を評価因子とすることで一般的に整理できることを示した。しかしながら、低温プラズマで生成させたアンモニアラジカルとNOとの脱硝反応機構は未だ明らかになっていない。

本報では、ラジカルインジェクション脱硝装置のスケールアップ法について有用な情報を得ることを目的に、アンモニアラジカルインジェクション場での脱硝反応機構を検討した。反応温度および酸素濃度による脱硝率の変化を実験で得るとともに、既報の脱硝モデルをもとに反応解析を行い、その比較から反応経路の探索を行った。

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、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測定装置より成っている。排ガスモデルガスとして、NO、O₂およびN₂をガスブレンダーで混合し、所定のNO濃度、O₂濃度、流量に調節して反応管に供給した。反応管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として、NH₃ (Ar バランス) と Ar をブレンドし、NH₃濃度と流量を調節して供給した。

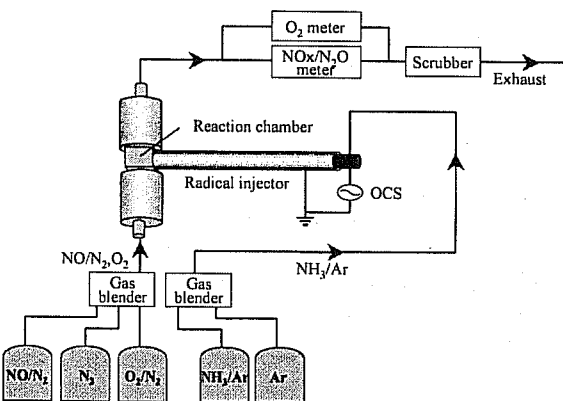


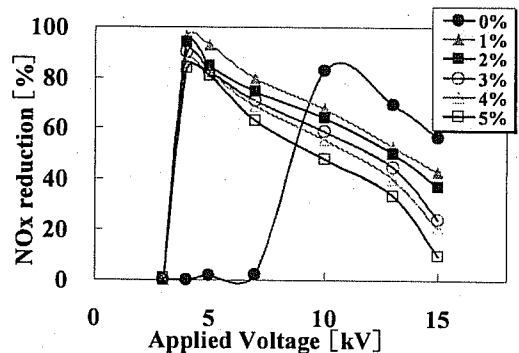
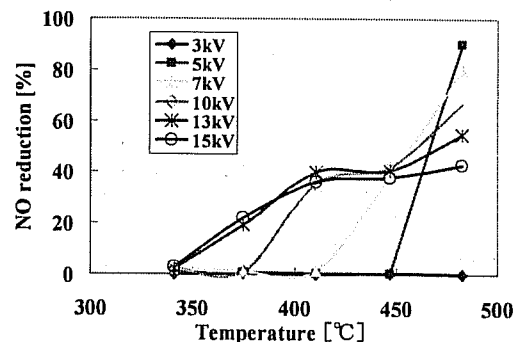
Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

インジェクター部では、誘電体バリア放電 (DBD) によりアルゴンプラズマが生成され、ここに脱硝剤を通過させることによりアンモニアラジカルが生成する。アンモニアラジカルをモデル排ガスに吹き込むと脱硝反応が開始する。脱硝反応により変化するNO濃度を反応管排気側に設置したNO_x-N₂O測定装置 (堀場製作所製ES-C510SS, VIA-510型) により測定し脱硝率を求めた。

2.2. 実験結果

Fig.2 に反応温度 500°C, NH₃/NOモル比 1.0, ギャップ長 5.0mm, NO初期濃度 500ppm における印加電圧と脱硝率の関係を示す。O₂=0%時を除き、いずれのO₂濃度の場合においても印加電圧 4kV 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することを示唆している。O₂濃度が増加するほど、最大脱硝率は減少するが、O₂=1%, 印加電圧 4kV の時、最大脱硝率 99%を得た。

また、Fig.3 にO₂濃度 1%, NH₃/NOモル比 1.0, ギャップ長 5.0mm, NO初期濃度 500ppm における反応温度と脱硝率の関係を印加電圧別に示す。印加電圧 3kV の場合はプラズマが生成しないため脱硝反応は起らない。印加電圧 5kV 以上では、反応温度が増加するほど脱硝率も増加する。また、印加電圧が増加するほど、より低温で脱硝反応が開始する傾向がわかる。印加電圧 5kV, 反応温度 483°C の時、最大脱硝率 90%を得た。

Fig.2 Variation of NO reduction with applied voltage and O₂.Fig.3 NO reduction as a function of reaction temperature. (O₂ concentration = 1%, NH₃/NO = 1.0, gap = 5.0 mm, initial NO concentration = 500 ppm, parameter = applied voltage)

3. アンモニアラジカル脱硝反応機構の検討

3.1. 脱硝率に及ぼすラジカル種の影響

化学反応解析にあたっては、汎用の化学反応解析プログラム CHEMKIN V.3.6 を使い、Glarborg の H/N/O 系脱硝モデルをもとに反応経路の確認を行なった。まず、ラジカル種が脱硝率に及ぼす影響を検討した。プラズマ中に投入した NH_3 がプラズマにより NH_2 , NH , N ラジカルに分解されたと仮定する。その分配率は Table 2 (a), (b), (c) に示した。 NH_3/NO モル比 1.0, NO 初期濃度 500ppm, O_2 濃度 5%, 大気圧, 反応温度 300~700°C で計算を行った。

Table 1 Input data for chemical reaction analysis

	(a)	(b)	(c)
NH_2	500 ppm		
NH		500 ppm	
N			500 ppm
H	500 ppm	1000 ppm	1500 ppm
Ar	30%	30%	30%
O_2	5%	5%	5%
NO	500 ppm	500 ppm	500 ppm
N_2	balance	balance	balance

Fig.4 - (a)~(c) に、反応温度に対する NO , NO_2 , N_2O の濃度変化計算結果を示す。ケース(a)は NH_3 がプラズマ内で NH_2 ラジカルと H ラジカルに分解した場合であり NH_2 の脱硝反応への寄与を示している。反応温度の上昇とともに NO 濃度は減少し、約 500~600°C の間で NO 濃度はほぼ 0 ppm となる。Fig.3 に示したように、印加電圧 5kV の時、反応温度 500°C で急激に脱硝反応が起きているが、これは Fig.4(a) の傾向から NH_2 ラジカルによる効果と考えることができる。一方、計算結果では、反応温度 500°C をピークとする NO_2 の生成と反応温度 500°C からの N_2O の生成が見られる。実験では、 $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ として測定しているため NO_2 の挙動は確認できないが、 N_2O の挙動は計算結果が実測よりも上回るものの、その傾向は実験結果に一致する。

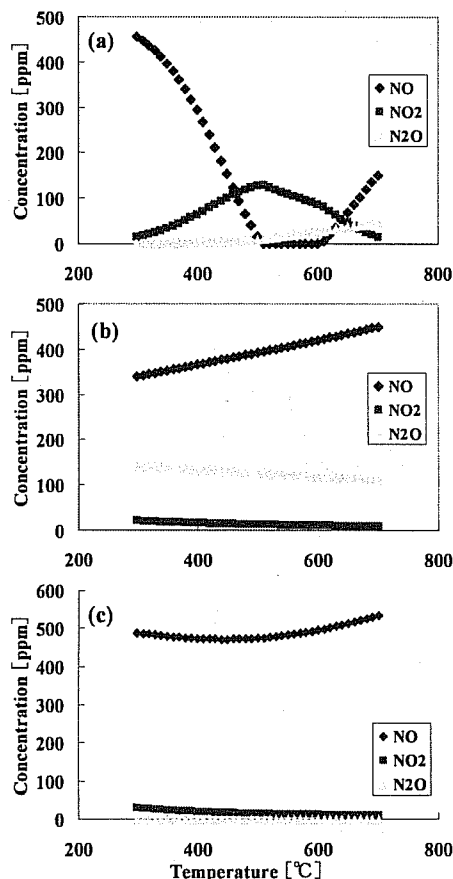


Fig.4 Variation of $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}$ concentration by de- NO_x reaction as a function of reaction temperature. (a) reaction by NH_2 radical (b) reaction by NH radical (c) reaction by N radical

ケース(b)は NH ラジカルによる脱硝反応の計算結果である。この場合、反応温度の上昇に伴い NO 濃度が比例的に増加し、本研究で対象としている排ガス温度 350~450°C での範囲では、 NH ラジカルは脱硝反応への寄与は少ないと言える。しかし、 NH_2 ラジカルと比較するとより低温で脱硝可能であると言える。Fig.3 の結果を詳細にみると、印加電圧が高い場合は、375°C 程度で脱硝反応が起きている。これは、 NH ラジカルの効果によるものと考えられる。また(b)では、 N_2O の生成濃度が 100 ppm にも達することが特徴的である。

ケース(c)は N ラジカルによる脱硝反応を計算したものであるが、図からわかるように、この 400~500°C で脱硝反応がわずかに起こるものの、500°C 以上では NO が再生成する。ただし、 N_2O や NO_2 の生成はわずかである。

Fig.4 - (a)~(c) を比較すると、 NH_2 ラジカルが脱硝に最も有効なラジカルであることがわかる。このことから、Fig.2 において印加電圧が 4-5 kV 付近では、プラズマ内では主に NH_2 ラジカルが生成され、高脱硝率が得られたものと解釈できる。印加電圧をさらに増加すると、 NH_2 ラジカルの生成よりも NH , N ラジカルの生成が主となり、脱硝率は減少していくものと考えられる。

3.2. 酸素濃度の影響

前項より、 NH_2 ラジカルが最も脱硝に有効なラジカルであると推定された。そこで、次に NH_2 ラジカル脱硝反応における O_2 濃度の影響を検討した。ガス条件は Table 1, 2 - (a) のとおりであるが、 O_2 濃度のみ 0~5% に変化させた。

Fig.5 に、反応温度と NO 濃度の関係を O_2 濃度をパラメータとして示す。 $\text{O}_2 = 0\%$ 時は、 O_2 存在時に比較して NO 濃度の変化は緩慢で脱硝率は低くなる。これは、Fig.2 に示した実験結果も同様である。一方、 O_2 濃度が増加するほど NO 濃度は減少し、脱硝率は高くなる。Fig.2 では、 O_2 濃度=1% 時が最も脱硝率が高く、それ以上の O_2 濃度では脱硝率は低くなる。この差異は、実際の反応場では NH_2 ラジカル以外の NH , N ラジカルの存在するため、実験結果は、Fig.4 (a)~(c) で示した結果が複合的に現れたものと解釈できる。

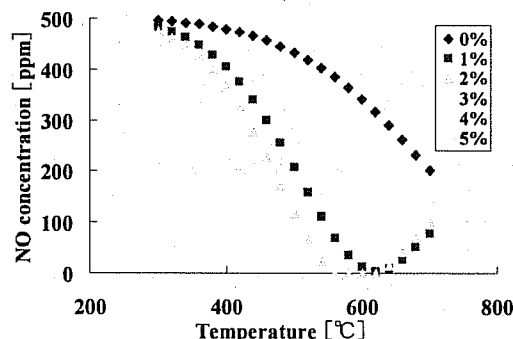


Fig.5 Change of NO concentration by NH_2 radical as a function of reaction temperature. (parameter = O_2 concentration)

4. 結言

ラジカルインジェクション脱硝法により、 $\text{O}_2 = 1\%$ 、印加電圧 4kV の時、最大脱硝率 99% を得た。プラズマで生成するアンモニアラジカルを NH_2 , NH , N ラジカルと仮定し、それぞれのラジカルが脱硝率に及ぼす影響を既存の脱硝モデルを用いて、酸素濃度の影響も加味して化学反応解析を行った。 NH_2 は最も脱硝に有効なラジカルであり、高脱硝率を得た実験結果は NH_2 の反応の寄与によるものと推定した。印加電圧が高くなると NH_2 ラジカルは NH , N ラジカルへと分解されるため、脱硝率は低くなる。

参考文献

- [1] Kiwamu Yamamoto, Kinsuke Kawamura, Ken Yukimura, Shinji Kambara, Hiroshi Moritomi, Toru Yamashita, Toshiro Maruyama, Vacuum, 73, pp.583-588, 2004.
- [2] Kiwamu Yamamoto, Ken Yukimura, Shinji Kambara, Hiroshi Moritomi, Toru Yamashita, Toshiro Maruyama, Thin Solid Film, 457, pp.39-43, 2004.