

304 ラジカルインジェクション脱硝反応における NH ラジカルの挙動

Behavior of NH radical in DeNOx reaction by radical injection

○学 阿部 将典 (岐阜大) 正 神原 信志 (岐阜大) 学 古谷野 文香 (岐阜大)

Masanori ABE, Gifu University, Graduate School, 1-1 Yanagido, Gifu, Japan

Shinji KAMBARA, Gifu University

Ayaka KOYANO, Gifu University

An ammonia radical injection DeNOx system using an intermittent dielectric barrier discharge (DBD) with a one-cycle sinusoidal-wave power source has been developed to reduce NOx from incinerators. When DBD plasma-generated radicals (NH₂, NH, N and H) are injected into a flue gas containing NOx, NOx is removed efficiently by chain reaction in gas phase. Energy efficiency of DeNOx in this system is 120 g-NO/kWh, which is the higher efficiency than other DeNOx systems using different plasma techniques. However, we have not been explained detailed reaction mechanism yet. In this study, emission spectrum of NH radical was investigated by emission spectroscopy. Maximum emission spectrum of NH radical was obtained at an applied voltage of 12 kV for a NOx reduction agent flow rate of 15 L/min and a NH₃ concentration of 500 ppm.

Key Words : Radical, NOx, non-thermal plasma, DBD

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。事業用や産業用燃焼設備では、燃焼制御と排煙脱硝装置 (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の実用化が望まれている。

我々はこれらのニーズを満たす脱硝技術として、アンモニアラジカルインジェクション法と名付けた新しい脱硝技術の開発研究を行ってきた^{1,2)}。アンモニアラジカルインジェクション法とは、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、それを燃焼プロセ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に本脱硝法概念図を示す。本装置は、従来のプラズマ利用脱硝技術のように、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くなることに加え、装置が小型で単純なことで、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測定が重要となる。本報では、大気圧アルゴンプラズマの電圧、アンモニアガスの流量と濃度を変化させた時のラジカルインジェクター出口での NH ラジカル生成挙動の変化を測定し、数値解析結果と比較した。

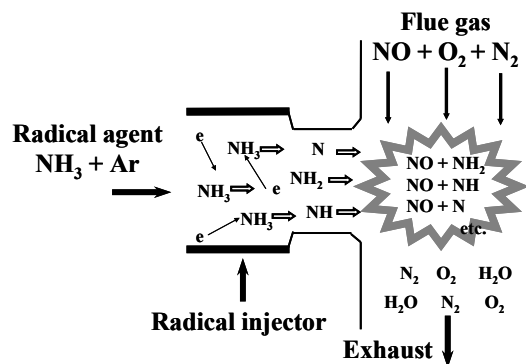


Fig.1 Outline of the ammonia radical injection DeNOx method.

2. 実験装置および実験方法

2.1. 実験装置

Fig.2は実験装置の構成図である。ラジカルインジェクター、脱硝剤供給部、高電圧パルス電源部、高感度ICCD分光器で構成されている。

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45 mm (t=2)、内筒外径38 mm (t=2)、長さ500 mm

の石英管を溶接し、ギャップ長 1.5 mm とした。ギャップ間には2方向から脱硝剤 (Ar + NH₃) を供給する。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。インジェクター出口部には、ラジカル測定用に石英製キャップカバーを取り付けた。

Ar および NH₃ は、マスフローコントローラー付きガスブレeder (KOFLOC GB-3C) で混合し、インジェクターに供給した。実験では、脱硝剤流量 5.0–20.0 L/min, NH₃ 濃度 500–2000 ppm に変化させた。

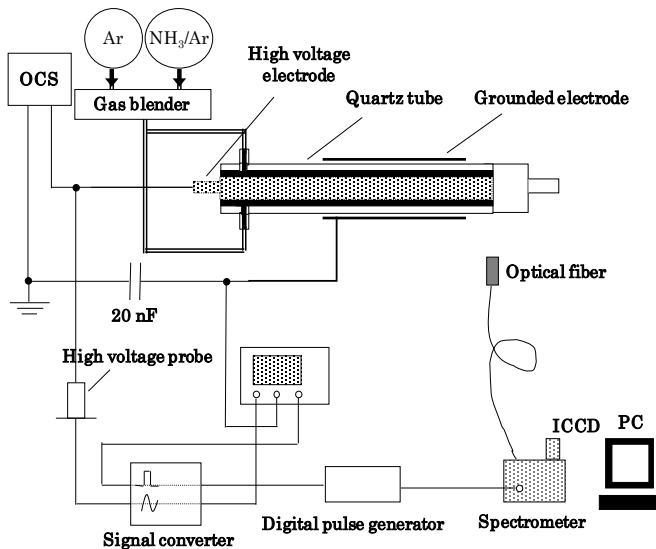


Fig.2 Schematic diagrams of experimental apparatus.

2.2. 電源の波形

Fig.3 に実験に用いた高周波パルス電源 (OCS) の波形例を示す。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 $V_{pp}=7-13$ 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。正電圧の立ち上がり部の時間を $t_v=0.0 \mu\text{s}$ 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 カメラ (ANDOR Technology, iStar) を用いた。分光器には3種類のグレーティング (300 l/mm Blaze 300 nm, 300 l/mm Blaze 500 nm, 1200 l/mm Blaze 300 nm) が備わっている。ICCD には外部トリガによる遅延シャッターが備わっており、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。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、水平方向に 0–20 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示す。 $t_v=2.1 \mu\text{s}$, ゲート時間 $t_G=10 \mu\text{s}$, 分光器ゲイン 0, 積算回数 10 回である。323 nm および 334 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 323 nm 付近の NH の発光が支配的であるので³⁾, こ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。

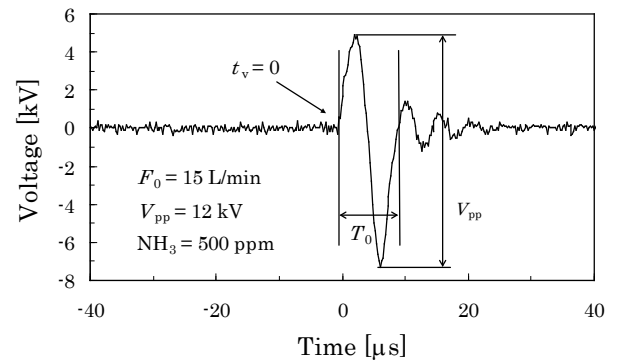


Fig.3 Waveform of voltage supplied from the OCS power source. ($V_{pp}=12$ kV, $R_R=10$ kHz, Flow rate = 15 L/min, NH₃ = 500 ppm)

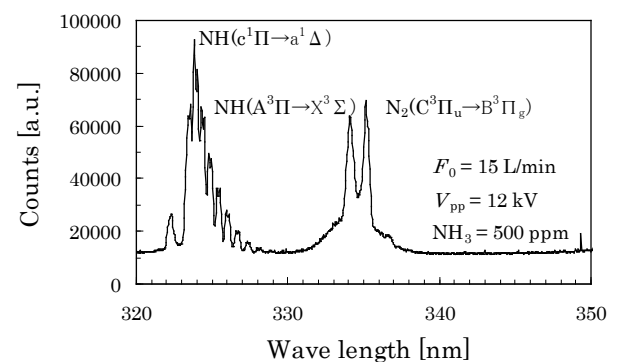


Fig.4 Optical emission spectra in an Ar + NH₃ DBD. ($V_{pp}=12$ kV, $R_R=10$ kHz, Flow rate = 15 L/min, NH₃ = 500 ppm)

3. 実験結果

3.1. 印加電圧およびNH₃濃度の影響

Fig.5 に脱硝剤流量 15 L/min における印加電圧と NH ラジ

カルのピーク強度の関係を NH₃ の濃度別に示す。すべての場合において、印加電圧の増加に伴い NH ラジカルのピーク強度は増加した。しかし、NH₃ 濃度 500 ppm においては印加電圧が 12 kV から 13 kV に増加したときにピーク強度が若干減少した。これは、印加電圧の増加に伴い投入電力が増加し、NH₃ の解離反応や Ar の準安定物質との反応が進行したためであると考えられる。また、初期 NH₃ 濃度については、500 ppm のときに最大ピーク強度が得られ、NH₃ 濃度が増加するにつれ、ピーク強度は以降しだいに減少していった。

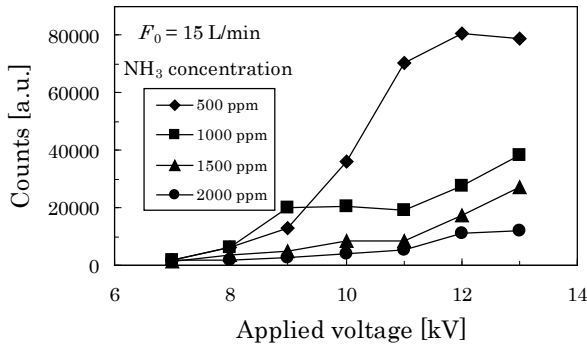


Fig.5 Intensity of NH radical as a function of applied voltage. ($R_R=10$ kHz, Flow rate = 15 L/min, Gate time 10 μ s, Gain 0)

3.2. 脱硝剤流量の影響

Fig.6 に NH₃ 濃度 500 ppm における印加電圧と NH ラジカルのピーク強度の関係を脱硝剤流量別に示す。10–20 L/min においては 12 kV までは印加電圧増加に伴いピーク強度は増加し、13 kV に増加したときにピーク強度が減少した。また、脱硝剤流量が 5 L/min のときはいずれの印加電圧においてもピーク強度は測定されなかった。これは、滞留時間が長い場合はラジカル種同士が反応し、安定物質が生成されるため、インジェクター出口での NH ラジカル濃度が減少したためであると考えられる。

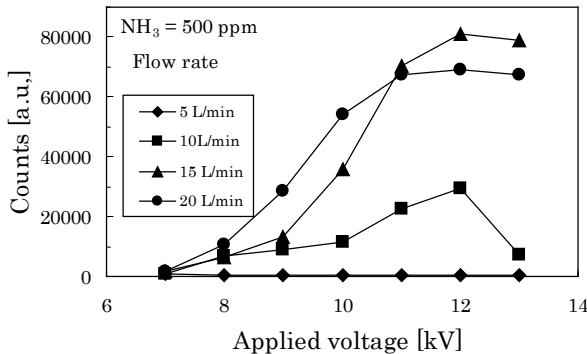


Fig.6 Intensity of NH radical as a function of applied voltage. ($R_R=10$ kHz, NH₃ = 500 ppm, Gate time 10 μ s, Gain 0)

3.3. 測定距離の影響

Fig.7 に NH₃ 濃度 500 ppm, 脱硝剤流量 15 L/min, 印加電圧 12 kV における、測定距離と NH ラジカルのピーク強度の関係を示す。この結果より NH ラジカルはインジェクター出口から 5 mm の間までに著しく減少し、消滅していることが明らかとなった。これは、ラジカル種は反応性が高く、プラズマ領域から出るとすぐに反応してしまうためであると考えられる。

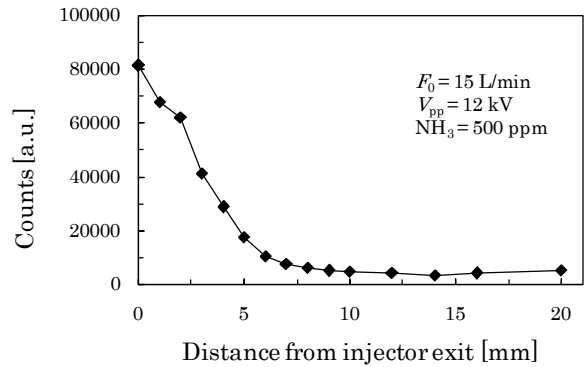


Fig.7 Variation of NH radical intensity with distance from injector exit. ($R_R=10$ kHz, Gate time 10 μ s, Gain 0)

3.4. NHラジカルの寿命

Fig.8 は NH ラジカルの寿命の測定結果である。ゲート時間 $t_G = 200$ ns, 分光器ゲイン 0, 積算回数 1 回とし、ゲート開放開始からパルス正弦波電圧の 1 周期の間における電圧波形とピーク強度の関係を調べた。電圧のピークは電圧の立ち上がりから 2.0 μ s と 6.0 μ s 後であるが、NH ラジカルのピーク強度は 3.1 μ s と 6.5 μ s 後に多く生成していることがわかる。また、7.5 μ s 程度で NH ラジカルは消滅していることがわかる。これにより、今回の条件において NH ラジカルは NH₃ から直接解離するよりも、プラズマによって励起された物質との反応により生成していると考えられる。

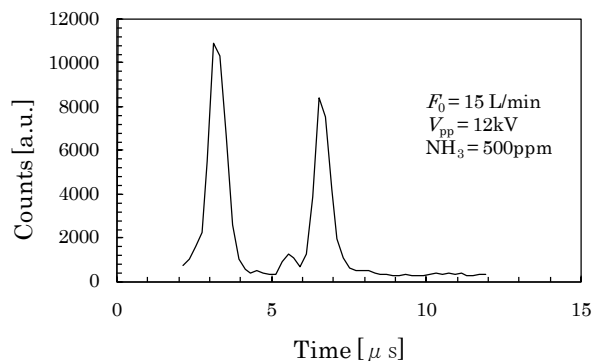
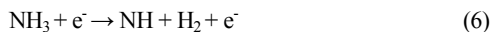
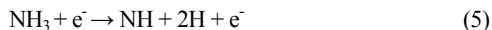
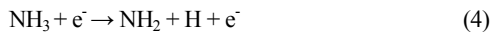


Fig.8 Formation of NH radical during discharge voltage wave of one cycle. ($R_R=10$ kHz, Gate time 200 ns, Gain 0)

4. プラズマ内におけるラジカル生成モデル

4.1. 計算条件

ここでは、プラズマによって生成するラジカル種の値を見積もる。インジェクター部において投入されるエネルギーはすべて解離エネルギーとして使われるわけではない。そこで、プラズマ内で起こる解離反応を以下の3式とし、NH₃, NH, H, H₂のモル分率を見積もった。



Penetranteら³⁾は、大気圧非平衡プラズマ内で生成するラジカルの個数を実験とシミュレーションにより確認し、投入電子エネルギー 100 eVあたりに生成するラジカルの個数(G-Value)を様々な化学種について求めた。G-Valueは、投入電力、化学種、混合ガス組成、電子平均エネルギーによって変化するが、Niksaらの計算結果⁴⁾から、それぞれの物質の投入エネルギーに対するG-Valueを見積もった。プラズマによって生成するi成分の濃度C_i[mol]は(7)式で求められる。

$$C_i = \frac{G_i}{N_0} (6.24 \times 10^{16}) \cdot P \cdot m_i \cdot \theta \quad (7)$$

ここで、G_i, m_iはそれぞれi成分のG-Value [1/100eV], モル分率 [-], Pは投入電力 [W], θはガス滞留時間 [s], N₀はアボガドロ数 [1/mol]である。Table 1に各印加電圧に対する投入電力とG-Valueの値を示す。脱硝剤流量5-15 L/min, NH₃濃度 500 ppmの条件で計算を行った。

Table 1 G-Value and discharge power.

Vpp[kV]	P[W]	NH ₂	NH	H ₂	H	NH ₃
7	22.91	17.70	33.21	20.58	43.19	-50.96
8	24.57	16.99	31.91	19.71	41.57	-48.95
9	28.31	16.30	30.65	18.89	40.02	-47.01
10	28.04	15.65	29.44	18.09	38.52	-45.15
11	32.94	15.02	28.28	17.33	37.08	-43.37
12	38.40	14.41	27.17	16.60	35.69	-41.65
13	42.19	13.83	26.10	15.90	34.36	-40.00

4.2. 計算結果

Fig.9にNH₃濃度 500 ppmにおける印加電圧とモル分率の関係を流量をパラメータとして示す。印加電圧の増加に伴い、NHラジカルの生成量も増加する。Table 1からわかるように、投入電力の増加に伴いG-valueは減少するが、生成する物質の濃度は増加するため、(7)式において投入電力の増加分がG-valueの減少分より上回る領域では、生成物質濃度は投入電力の増加に伴い増加する。また、脱硝剤流量が小さいほど滞留時間が長くなることから、NHラジカルの生成量は増加した。Fig.5, 6の実験結果と比較すると、この計算結果は異なる結果

となった。

実験結果と計算結果が異なる傾向を示した理由として、実際のラジカルの生成濃度が計算値よりも高い値である可能性が考えられる。インジェクター内の DBD 領域で生成するラジカルは(4) - (6)式だけでなく、(8)式に示すような Ar の準安定物質との反応によっても生成する。



この他、電離、再結合、電荷交換などの反応の結果、G-valueのみによる計算値よりも高い濃度のラジカルが生成するものと考えられ、これらの影響を考慮する必要がある。

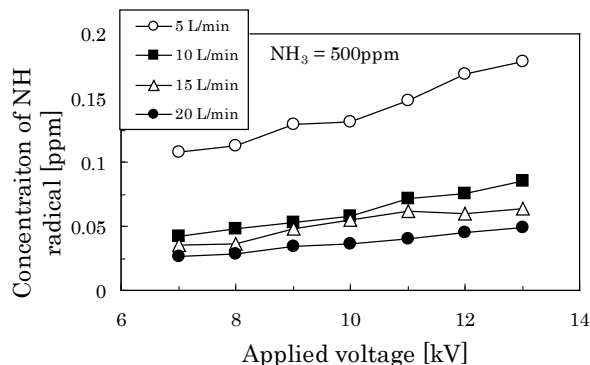


Fig.9 Concentration of NH radical as a function of applied voltage.

4. 結言

ラジカルインジェクション脱硝装置の実用化に向けて有用な情報を得ることを目的に、NHラジカルの生成挙動について検討した。インジェクター出口での分光器実験において、NHラジカルが生成されていることを明らかにした。最大のピーク強度は、NH₃濃度 500 ppm, 脱硝剤流量 15 L/min, 印加電圧 12 kVのときに得られた。また、生成されたNHラジカルは、インジェクターの出口から5 mmの間までに著しく減少し、消滅していることを明らかにした。

参考文献

- 1) Yukimura, K., Kawamura, K., Hiramatsu, T., Murakami, H., Kambara, S., Moritomi, H. and Yamashita, T., *Thin Solid Film*. 515: 4278 - 4282 (2007)
- 2) 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)
- 3) Alexander, F., Frank, L., Yukihiko, K., Bjarne, S., Erekle, T and Henrik, B., *Plasma Processes Polym.* 2: 193-200 (2005)
- 4) Penetrante, B. M., Hisano, C., Merritt, B. T., Vogtlin, G. E., Wallman, P. H., Neiger, M., Wolf, O., Hammer, T., Broer, S., *Appl. Phys. Lett.* 68: 3719 - 3721 (1996)
- 5) Niksa, S., Cappelli, M. A., and Kambara, S., *Simulation Tools for DeNOx Based on Direct Radical Injection.TASK 2. Simulations to Interpret Measured DeNOx Behavior with Direct Radical Injection in Exhaust Gas Flows.* (2001)