

# ラジカルインジェクション脱硝法のラジカル反応メカニズム

阿部 将典\* 渡辺 雄仁 神原 信志 守富 寛 (岐阜大学)

行村 建 (同志社大学)

## Reaction Mechanism in Radical Injection DeNOx Techniques

Masanori ABE\*, Yuji WATANABE, Shinji KAMBARA, Hiroshi MORITOMI (Gifu University)

Ken YUKIMURA (Doshisya 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 remove NOx in flue gas from combustors. When DBD plasma-generated radicals (NH<sub>2</sub>, 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, reaction mechanisms have not been explained detailed yet. In this study, emission spectra of NH radical were investigated by an emission spectroscopie. Maximum emission intensity of NH radical was obtained at an applied voltage of 13 kV, an NH<sub>3</sub> flow rate of 15 L/min, and an NH<sub>3</sub> concentration of 400 ppm.

キーワード：誘電体バリア放電, 脱硝, ラジカル, 反応メカニズム

(Keywords: Dielectric barrier discharge, DeNOx, radical, reaction mechanism)

### 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<sup>(1),(2)</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 に本脱硝法の概念図を示す。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、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、アンモニアガスの濃度を変化させた時の NH ラジカル生成挙動と NH<sub>3</sub> 濃度の変化を測定し、数値解析結果と比較した。

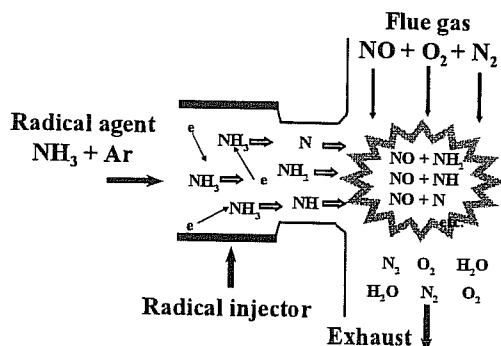


図1 ラジカルインジェクション脱硝法の概略図  
Fig.1 Outline of the ammonia radical injection.

### 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 + NH<sub>3</sub>) 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。インジェクターの先には、ラジカル測定用の反応室を設置した。

Ar および NH<sub>3</sub> は、マスフローコントローラー付きガスブレンダー (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 15 L/min、NH<sub>3</sub> 濃度 100–400 ppm に変化させた。

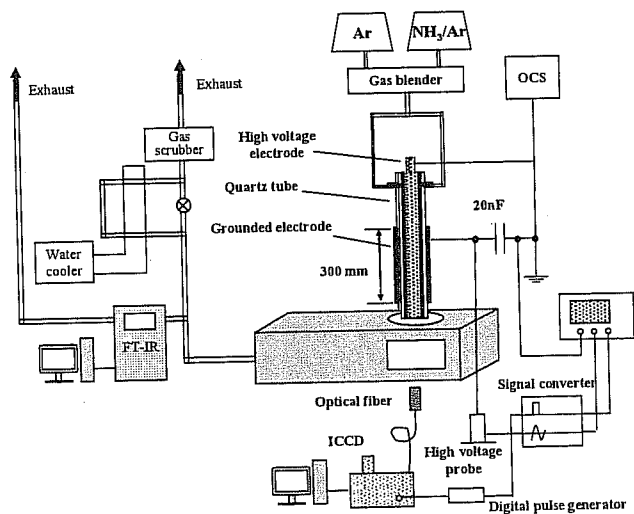


図 2 実験装置の概略図

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) の正弦波 2 波からなる 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  $V_{pp} = 7\text{--}13\text{ kV}$  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  $f_R$  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  $t_v = 0.0\text{ }\mu\text{s}$  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  $L = 0\text{ mm}$  として、水平方向に 0–58 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。 $t_v = 2.1\text{ }\mu\text{s}$ 、ゲート時間  $t_g = 10\text{ }\mu\text{s}$ 、分光器ゲイン 50、積算回数 10 回である。326 nm および 336 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。NH<sub>3</sub> の濃度が 1% 以下のときは 326 nm 付近の NH ( $c \rightarrow a$ ) の発光が支配的であるので<sup>(3)</sup>、NH ( $c \rightarrow a$ ) 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。

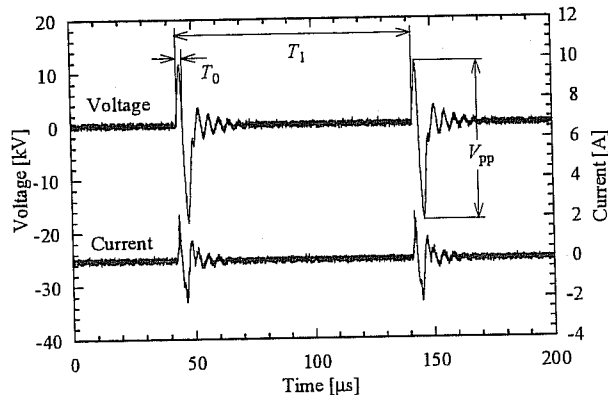


図 3 印加電圧および電流の波形

Fig. 3 Waveform of the applied voltage and the current. ( $F_0 = 4\text{ L/min}$ ,  $V_{pp} = 30\text{ kV}$ ,  $I = 4.5\text{ A}$ ,  $f_R = 10\text{ kHz}$ ,  $T_0 = 10\text{ }\mu\text{s}$ )

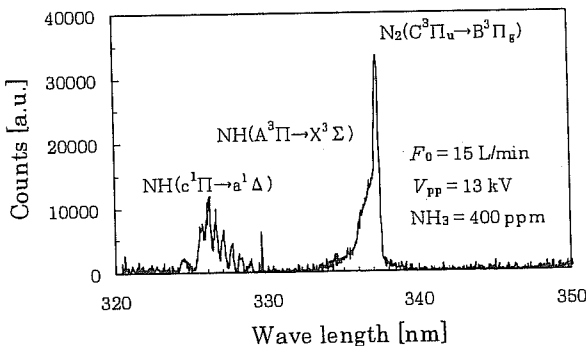


図 4 NH ラジカルの自発光波形

Fig. 4 Optical emission spectra in an Ar + NH<sub>3</sub> DBD. ( $V_{pp} = 13\text{ kV}$ ,  $f_R = 10\text{ kHz}$ ,  $F_0 = 15\text{ L/min}$ , NH<sub>3</sub> = 400 ppm)

## 3. 実験結果

### 〈3. 1〉 印加電圧および NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub> 濃度別に示す。NH<sub>3</sub> 濃度が 100 ppm, 200 ppm においては印加電圧の増加に伴うピーク強度の増加はみられなかった。しかし、NH<sub>3</sub> 濃度が 400 ppm においては、10 kV を境にピーク強度の増加がみられた。これは、高電圧によって生成された N ラジカルや H ラジカルなどが、残存する NH<sub>3</sub> と反応し、NH ラジカルを生成したため、ピーク強度が増加したものと考えられる。

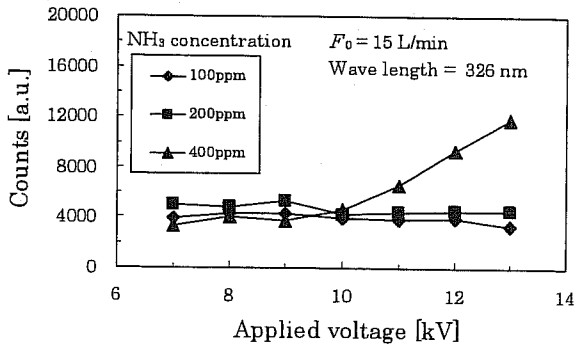


図 5 印加電圧および NH<sub>3</sub> 濃度の影響

Fig.5 Counts of NH radical as a function of applied voltage.  
( $R_R = 10$  kHz,  $F_0 = 15$  L/min, Wave length = 326 nm,  
Gate time 10  $\mu$ s, Gain 50)

### (3.2) 測定距離の影響

Fig.6 に NH<sub>3</sub> 濃度 400 ppm, 脱硝剤流量 15 L/min, 印加電圧 13 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。ピーク強度はインジェクター出口から 58 mm の間までのどの距離でも得られた。これは、DBD 領域を出ても連鎖的に反応が進行し、NH ラジカルを生成しているためであると考えられる。

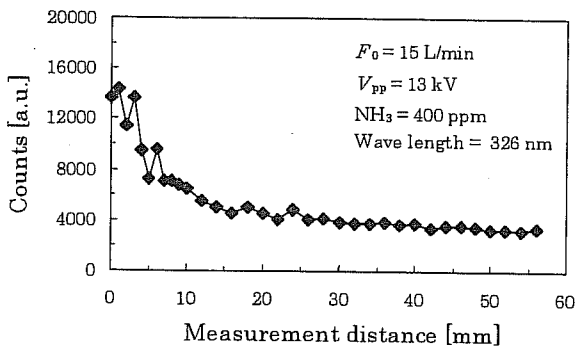


図 6 NH ラジカル強度の変化

Fig.6 Intensity of NH radical.  
( $V_{pp} = 13$  kV,  $R_R = 10$  kHz,  $F_0 = 15$  L/min, NH<sub>3</sub> = 400 ppm,  
Wave length = 326 nm, Gate time 10  $\mu$ s, Gain 50)

### (3.3) NH ラジカルの寿命

Fig.7 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 50, 積算回数 10 回とし、ゲ

ト開放開始からパルス正弦波電流の 1 周期の間における電流波形とピーク強度の関係を調べた。電流のピークは電圧の立ち上がりから 1.0  $\mu$ s, 4.7  $\mu$ s および 8.1  $\mu$ s 後であるが、NH ラジカルのピーク強度は 10.5  $\mu$ s 後付近でのみみられ、電流の 3 回目のピークの後に多く生成していることがわかる。また、12.0  $\mu$ 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 NH<sub>3</sub> 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。

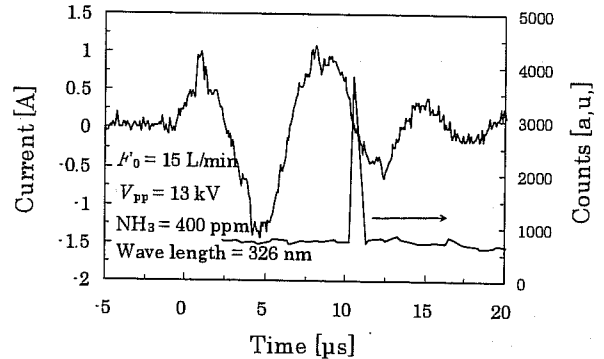


図 7 電流とピーク強度の関係

Fig.7 Current and counts of NH radical as a function of time.  
( $V_{pp} = 13$  kV,  $R_R = 10$  kHz,  $F_0 = 15$  L/min, NH<sub>3</sub> = 400 ppm,  
Wave length = 326 nm, Gate time 200 ns, Gain 50)

### (3.4) 印加電圧と NH<sub>3</sub> 分解率

Fig.8 に脱硝剤流量 15 L/min における印加電圧と NH<sub>3</sub> の分解率の関係を示す。印加電圧の増加に伴い NH<sub>3</sub> の分解率も増加している。NH<sub>3</sub> の分解率は初期濃度が増加すると減少する傾向にあるが、印加電圧 13 kV においては初期濃度が 200, 400 ppm のとき、分解された NH<sub>3</sub> 濃度は 180 ppm 程度とほぼ同じ値となった。これより、投入する NH<sub>3</sub> 濃度に関係なく、分解される NH<sub>3</sub> の量が一定であることが示唆された。これについては、今後さらに検討する必要がある。

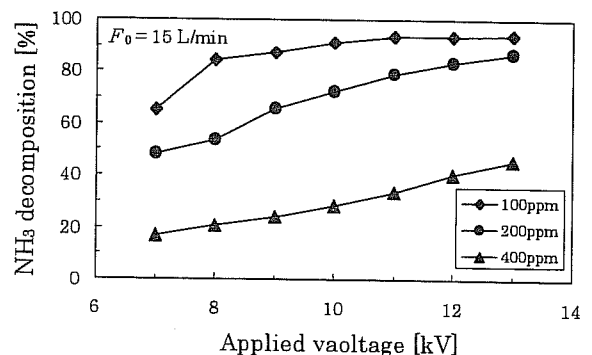


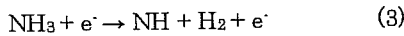
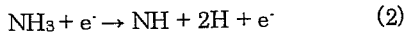
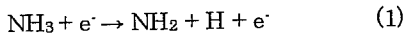
図 8 電流とピーク強度の関係

Fig.8 NH<sub>3</sub> decomposition as a function of applied voltage.  
( $R_R = 10$  kHz,  $F_0 = 15$  L/min)

## 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、 $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ のモル分率を見積もった。



Penetranteら<sup>(4)</sup>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、ELENDF の計算結果<sup>(5)</sup> から、それぞれの物質の投入エネルギーに対する G-Value を算出した。プラズマによって生成する i 成分の濃度  $C_i$  [mol] は(4)式で求められる。

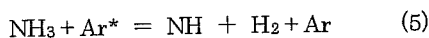
$$C_i = \frac{G_i}{N_0} (6.24 \times 10^{16}) \cdot P \cdot m_i \cdot \theta \quad (4)$$

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],  $\theta$  はガス滞留時間 [s],  $N_0$  はアボガドロ数 [1/mol] である。脱硝剤流量 15 L/min,  $\text{NH}_3$  濃度 100–400 ppm の条件で計算を行った。

### (4.2) 計算結果

Fig.9 に印加電圧と NH ラジカルの濃度の関係を初期に投入した  $\text{NH}_3$  濃度別に示す。NH ラジカルの濃度は印加電圧に関係なくほぼ一定の値となっている。これは  $\text{NH}_3$  濃度 400 ppm のときの 10 kV 以降を除いて、Fig.5 の実験結果と同様の値を示している。しかし、解離した NH ラジカルの濃度が 2 ppm とかなり低い計算結果となった。

実際に生成しているラジカルの濃度は、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(1) – (3) 式だけでなく、(5) 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。また、Fig.6 より DBD 領域を出ても NH ラジカルのピークがみられることから、DBD 領域以外で起こる反応も考

慮する必要がある。

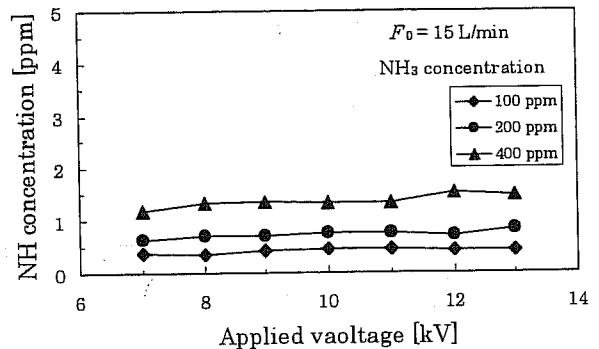


図9 印加電圧と NH ラジカルの濃度の関係

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

## 5 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、 $\text{NH}_3$  濃度 400 ppm, 脱硝剤流量 15 L/min, 印加電圧 13 kV のときに得られた。また、NH ラジカルのピーク強度は、インジェクターの出口から 58 mm の間までのどの距離でも得られることを明らかにした。

プラズマ内での反応計算において、NH ラジカルの生成濃度は印加電圧に関係なく一定であるという結果となった。これは、実験結果と同様の傾向を示しているが、より詳細に本脱硝実験をシミュレートするにあたっては、計算条件を改良する必要がある。

## 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) Morgan, W. L., Penetrante, B. M., *Comput. Phys. Commun.* 58: 127-152 (1990)