

ラジカルインジェクション脱硝法における脱硝特性と反応機構

Characteristics and its reaction mechanism in ammonia radical injection De-NO_x method

○ 阿部 将典 (岐阜大)

正 神原 信志* (岐阜大)

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

Shinji KAMBARA, Gifu University

寅本 信之介 (岐阜大)

岩田 豊広 (岐阜大)

正 守富 寛 (岐阜大)

Shinnosuke TORAMOTO, Gifu University

Toyohiro IWATA, Gifu University

Hiroshi MORITOMI, Gifu University

Key Words: NO_x, reaction mechanism, radical, Non-thermal plasma, CHEMKIN

1. 緒言

我々はこれまでラジカル連鎖反応を利用した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⁾。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(NH₂)を生成させ、それを燃焼排ガスに吹き込むことにより高効率脱硝を行うものである。このラジカルインジェクション法は、従来のプラズマ利用脱硝装置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から、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。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。反応温度による脱硝率の変化を実験で得るとともに、さまざまな脱硝モデルでの反応解析を行い、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、ゴールドファーンレス反応管、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。排ガスのモデルガスとして、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。モデルガス温度はゴールドファーンレスで制御した。インジェクターに供給する脱硝剤として、NH₃とArをブレンドし、NH₃濃度と流量を調節して供給した。

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測定装置により測定し脱硝率を求めた。

2-2. 実験結果

Fig.2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。

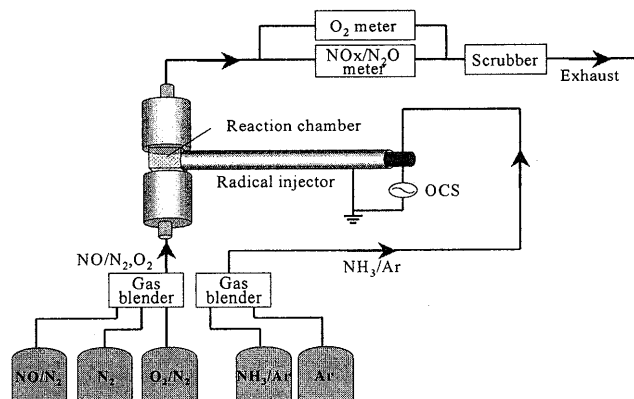
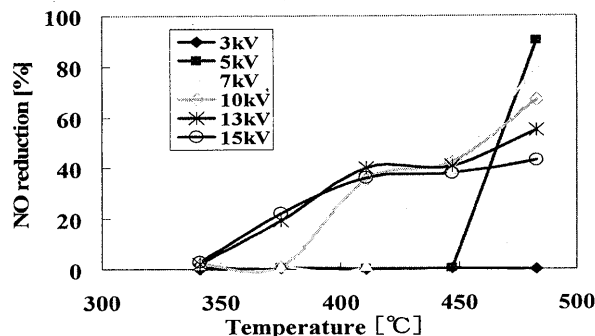


Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

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と脱硝率も増加する。また、印加電圧が増加すると、より低温で脱硝反応が開始する傾向がわかる。

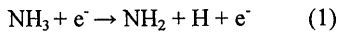
Fig.2 NO reduction as a function of reaction temperature. (O₂ concentration = 1 %, NH₃/NO = 1.0, gap = 5.0 mm, initial NO concentration = 500 ppm)

3. ラジカルインジェクション法の脱硝反応機構の検討

3-1. 脱硝モデルの違いによる脱硝率の比較

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.4.1.1 を使い、Glarborg²⁾, Dagaut³⁾, Glassman⁴⁾, Lindstedt⁵⁾, GRI⁶⁾, Miller and Bowman⁷⁾ らの H/N/O 系脱硝モデルをもとに反応経路の探索を行なった。まず、最も脱硝に有効であると考えられている NH₂ ラジカルが脱硝率に及ぼす影響をそれぞれの脱硝モデルで比較した。プラズマ中に投入した NH₃/Ar が次式のように NH₂ ラジカルに分解されたと仮

定する。



反応器モデルは Plug Flow Reactor を用いた。設定条件を Table 1 示す。

Table 1 Setting conditions.

Reaction temperature [°C]	227-627	NH ₂	500ppm
Flow rate [l/min]	3	H	500ppm
Length [cm]	30	Ar	30%
Diameter [cm]	4.6	NO	500ppm
Pressure [atm]	1	O ₂	5%
		N ₂	balance

Fig.3 に脱硝モデルの違いによる反応温度に対する脱硝率の変化を示す。

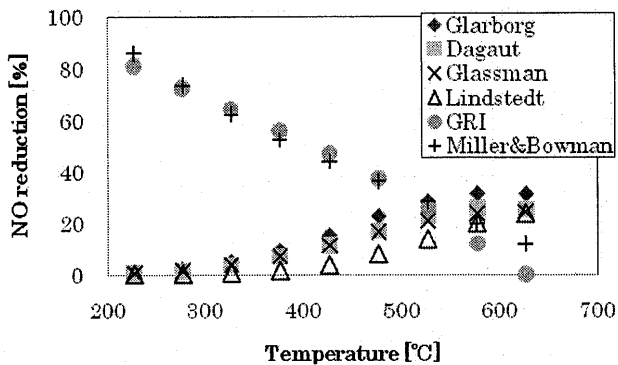
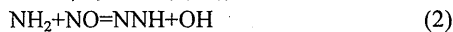


Fig.3 NO reduction as a function of reaction temperature for different de-NOx models.

GRI, Miller and Bowman 以外の 4 者の脱硝モデルは、反応温度が増加すると脱硝率も増加し実験の傾向と一致する。但し、脱硝率は実験結果と比較すると著しく低い結果となった。

GRI モデルは、脱硝反応に最も有効であると考えられている以下の 2 本の素反応式が組み込まれていない。また Miller and Bowman モデルではこれらの素反応式は組み込まれているものの、反応速度定数に問題があると指摘されている⁸⁾。



Glarborg や Dagaut のモデルは、これらの反応速度定数を改良したモデルである。ラジカルインジェクション脱硝反応機構を考える場合、これら 4 者のモデルが適すると判断できる。

3-2. 脱硝率に及ぼすラジカル種の影響

最近公表された Dagaut モデルを用いて、ラジカル種が脱硝率に及ぼす効果を検討した。プラズマ中に投入した NH₃ がそれぞれ NH₂, NH, N ラジカルに分解したと仮定し、そのモル濃度を Table 2 の (a), (b), (c) のように設定した。その他の条件は Table 1 と同様である。(a) は Fig.3 と同じ条件である。

Table 3 Input data of mole fraction.

	(a)	(b)	(c)
NH ₂	500ppm		
NH		500ppm	
N			500ppm
H	500ppm	1000ppm	1500ppm
Ar	30%	30%	30%
NO	500ppm	500ppm	500ppm
O ₂	5%	5%	5%
N ₂	balance	balance	balance

Fig.4 に投入したラジカル種の違いによる反応温度と脱硝率の関係を示す。NH および N ラジカルは低温で脱硝反応に寄与するが、温度の増加に伴い脱硝率は低下した。

印加電圧を増加させると、NH₃ は NH₂, NH, N ラジカルへと分解が進んでいくと考えられる。Fig.2 において印加電圧が高い 13kV, 15kV のときに低温側で脱硝が始まるのは、Fig.4 の (b), (c) より NH および N ラジカルによる効果であると考えられる。一方、印加電圧が低い 5kV のときに高温側で脱硝が始まるのは、Fig.4 の (a) より NH₂ ラジカルによる効果であると考えられる。

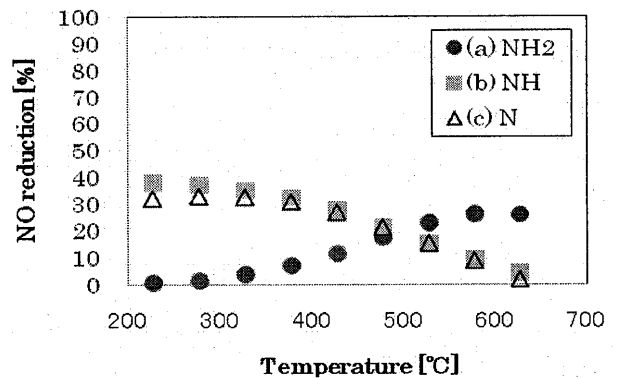


Fig.4 NO reduction as a function of reaction temperature. (a) reaction by NH₂ radical (b) reaction by NH radical (c) reaction by N radical

解析により反応温度に対するラジカル種の脱硝率に及ぼす効果がわかった。しかし、脱硝率は実験結果と比較すると著しく低い結果となった。今後はラジカル種の分配率を変えなどして、より実験に近い条件で解析を行う必要がある。また、ラジカルインジェクション脱硝反応に適するように、電子やイオンとの反応を含んだ素反応式を組み込む必要があるかもしれない。

4. 結言

ラジカルインジェクション脱硝法における反応機構を解明するために、プラズマで生成するアンモニアラジカルを NH₂, NH, N ラジカルと仮定し、それぞれのラジカル種が脱硝率に及ぼす効果を 6 つの異なる脱硝モデルを用いて素反応解析を行った。低温側では NH₂ および N ラジカル、高温側では NH₂ ラジカルが脱硝反応に有効であることがわかった。

参考文献

- 1) K. Yukimura, K. Kawamura, T. Hiramatsu, H. Murakami, S. Kambara, H. Moritomi and T. Yamashita: *Thin Solid Film*, 515 (2007) 4278.
- 2) P. Glarborg, K. Dam-Johansen, J. A. Miller, R. J. Kee, M. E. Coltrin: *Int. J. Chem. Kinet*, 26 (1994) 421.
- 3) P. Dagaut, A. Nicolle: *Proc. Combust. Inst.*, 30 (2005) 1211.
- 4) I. Glassman. *Combustion*. Academic Press, 3rd edition, (1996).
- 5) R.P. Lindstedt, F.C. Lockwood, and M.A. Selim: *Combust. Sci. Technol.*, 99 (1994) 253.
- 6) G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, V. V. Lissianski, Z. Qin, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- 7) J.A. Miller and C.T. Bowman: *Prog. Energy Combust. Sci.*, 15 (1989) 287.
- 8) Ø. Skreiberg, P. Kilpinen, P. Glarborg: *Combust.Flame*, 136 (2004) 501.

*TEL&FAX 058-293-2581 kambara@gifu-u.ac.jp