

平成 20 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19510084  
 研究課題名（和文） アルゴンプラズマ内 NHi ラジカル生成機構と NHi ラジカル連鎖反応機構の解明  
 研究課題名（英文） Mechanism of NHi radicals formation and their chain reactions in argon plasma  
 研究代表者  
 神原 信志 (KAMBARA SHINJI)  
 岐阜大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：80362177

研究成果の概要：ラジカルインジェクション脱硝反応機構解明の基盤的知見となるアルゴンプラズマ内 NHi ラジカル生成およびその連鎖反応について実験および理論計算を行った。放電条件と NH ラジカル生成挙動の関係を定量的に明らかにし、高い NH ラジカル濃度を得るための最適条件を得た。この結果をもとに、脱硝反応における NHi ラジカル連鎖反応について理論計算を行い、これまで不可能であった広い酸素濃度領域での高効率脱硝を得るブレイクスルーを得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：プラズマ，ラジカル，アンモニア，連鎖反応

## 1. 研究開始当初の背景

大気圧アルゴンプラズマで NHi ラジカル (NH<sub>2</sub>, NH, N) を生成させ、それを排ガス中に注入することにより NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>+H, NH<sub>2</sub>+NO, NNH+OH, NNH, N<sub>2</sub>+H, NH<sub>3</sub>+OH, NH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O なるラジカル連鎖反応で高効率に脱硝を行う独自の脱硝方法を開発中である。

しかしながら、アルゴンプラズマ内で生成する NHi 濃度および脱硝反応場における NHi ラジカルの寿命やその濃度変化についての知見が不足しており、実用反応器設計には至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究は、ラジカルインジェクション脱硝装置の実用化のために、その設計法を確立することを最終目的としている。そのためには、(1)アルゴンプラズマ内での NHi ラジカル生成挙動およびラジカル寿命を定量的に把握し、理論的に解明すること、(2)脱硝反応場でのラジカル連鎖反応挙動を反応動学的に解明することが必要である。

これらの解明により、ラジカルインジェクション脱硝反応装置について、総合的なシミュレーションが可能となる。

### 3. 研究の方法

#### (1) プラズマ内ラジカル生成挙動の解明

実験装置（図 1）は、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、分光器、高感度 ICCD で構成されている。パルス電源の印加電圧、周波数、およびラジカル剤流量を変化させ、高感度 ICCD により NH ラジカルの生成挙動を追跡する。

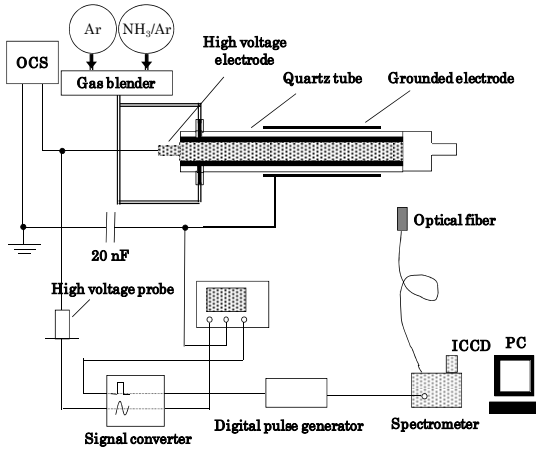


図 1 NH ラジカル生成挙動解明研究の実験装置

#### (2) 脱硝反応ラジカル連鎖挙動の解明

実験装置（図 2）は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、脱硝反応管、反応温度制御装置、ガス成分連続分析計で構成されている。パルス電源の印加電圧、周波数、およびラジカル剤濃度を変化させ、脱硝挙動を追跡する。

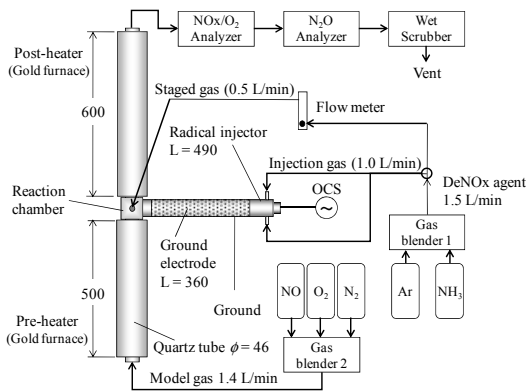


図 2 脱硝反応機構解明研究の実験装置

#### (3) 理論解析

プラズマ内電子平均エネルギーの理論計算、ラジカル生成濃度の理論計算、脱硝反応の理論計算を行い、そのメカニズムを検討するとともに実験結果と比較した。シミュレーターは、BOLSIG, CHEMKIN, DARS を利用し、独自の反応メカニズムを構築した。

### 4. 研究成果

#### (1) NH ラジカルの測定

NH ラジカル自発光強度の測定は、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) を用いて行った。図 3 は印加電圧 12 kV, NH<sub>3</sub> 濃度 500 ppm, 流量 15 L/min の時の NH ラジカルの波形である。

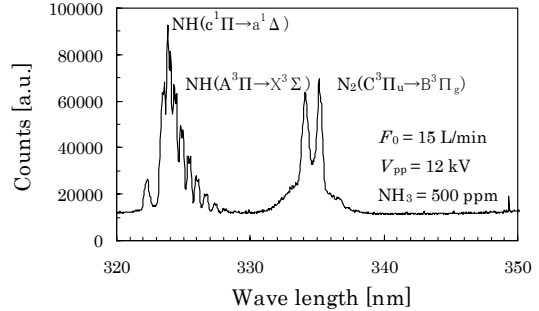


図 3 インジェクター出口 NH ラジカル波形

#### (2) NH ラジカルの生成挙動とその寿命

電圧波形の正ピークおよび負ピーク時に最大 NH ラジカル濃度が観察された（図 4）。その寿命は 1 $\mu$ s 程度である。NH ラジカルは、電圧周波数の 2 倍周期で反応場に供給されることが明らかになった。

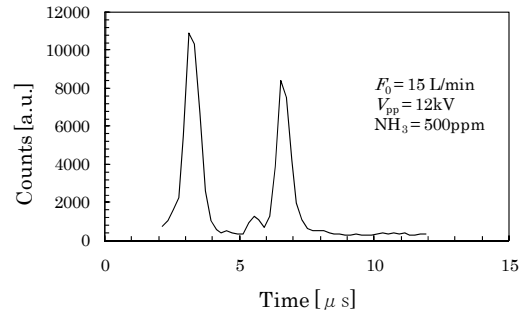


図 4 NH ラジカルの生成挙動と寿命

#### (3) NH ラジカルの到達距離

インジェクターから供給された NH ラジカルが脱硝反応場に供給される距離は、インジェクターから 5 mm 程度であることがわかった（図 5）。したがって、インジェクター先端は、排ガス中心部に設置することが望ましい。

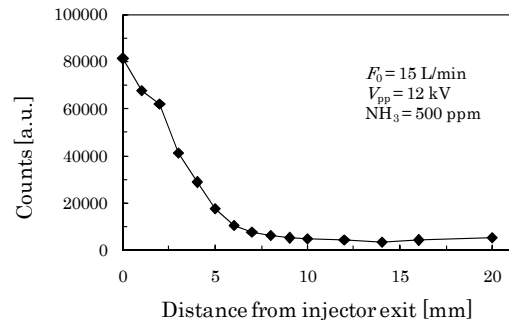


図 5 NH ラジカルの到達距離

(4) NH ラジカルの最適生成条件

滞留エネルギー密度という指標を用いて、NH ラジカルの最適生成条件を探索した。インジェクターに流す NH<sub>3</sub>+Ar の流量および NH<sub>3</sub>濃度を变化させて検討した(図6)。滞留エネルギー密度が 0.18 J/cm<sup>3</sup>の時、最大 NH ラジカル強度が観測された。このプラズマ条件で脱硝を行うことにより、高脱硝率を得ることができる。

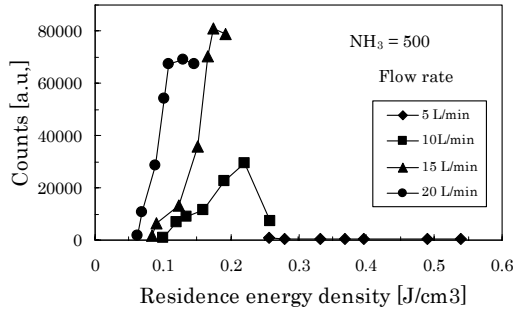


図6 NH ラジカルの到達距離

(5) 脱硝反応のモデリング

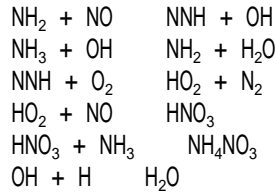
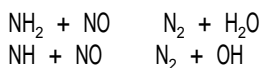
ラジカルインジェクション脱硝反応は、プラズマでの NH<sub>i</sub> 生成と反応場における NH ラジカルと NO との反応(脱硝反応)の2段でおこる。その反応モデルを次の式でモデリングした。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{\text{Radiolysis}} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{\text{Gas-phase}}$$

まずプラズマで生成するラジカルを次式のメカニズムと仮定し、理論計算を行ったところ、投入電力増加に対しラジカル生成濃度が増大していく傾向を図7のように表現できた。図6に示した実験結果では、十分な投入電力を与えると再結合によりラジカル生成が抑制される結果となったが、理論計算ではそれを表現するまでに至らなかった。しかし、実験条件範囲内では実験結果を説明することができた。

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{\text{Radiolysis}} = G_i \frac{\rho D}{N_0} x_i$$

図7でシミュレーションされた各種ラジカル濃度をもとにして、次にラジカルインジェクション脱硝反応場のモデリングを行った。図8は種々の検討の結果、妥当と考えられる反応経路を簡単にまとめた図である。脱硝に重要な反応経路は、



であると推察された。

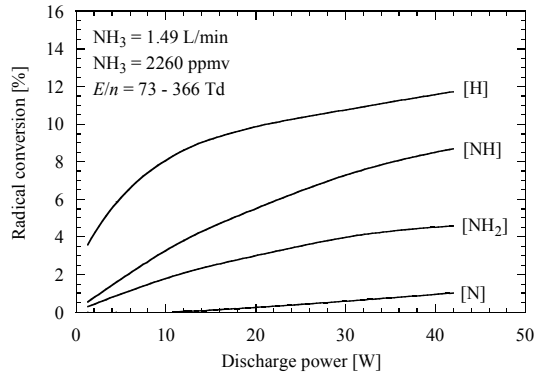


図7 プラズマ内ラジカル生成のシミュレーション結果

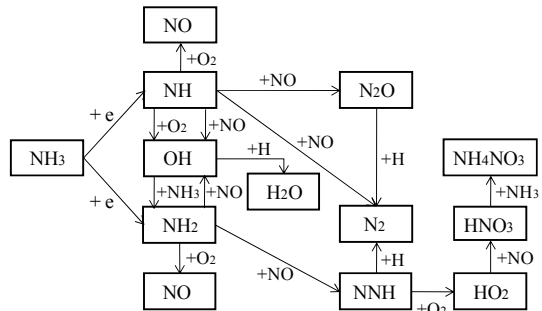


図8 ラジカルインジェクション脱硝反応における反応機構

(6) 反応メカニズムに基づいた高脱硝率を得るための装置改良

解明した反応メカニズムによれば、Hラジカルが多量に生成することにより、脱硝反応の進行を阻害することがわかった。特に、酸素が共存すると、HラジカルはNHラジカルの連鎖反応を抑制し、脱硝率は低くなり、ラジカルインジェクション脱硝装置の実用性の範囲を狭める要因となっていることがわかった。そこで、Hラジカルが多量に生成しないような方法を考案し、その脱硝性能を従来法と比較した。

図9は、従来法と新開発の方法による脱硝性能の比較である。新開発の方法では、広い酸素濃度範囲で高い脱硝率を示し、実用性は拡大した。

以上より、考察したメカニズムに沿って連鎖反応が起こっているものと推定された。

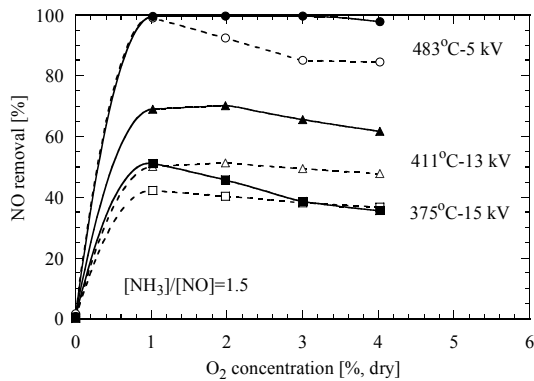


図9 NHラジカル連鎖反応を高めた場合の脱硝性能(黒ライン)と従来法の比較

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

S.Kambara, Y.Kumano, K.Yukimura, DeNOx Characteristics Using Two Staged Radical Injection Techniques, IEEE Trans. Dielect. Elect. Ins., in press, (2009). 査読有  
神原信志, ラジカル注入反応装置の開発, ペトロテック, 31(9),19-22,(2008).査読無

[学会発表](計 3件)

阿部将典, 神原信志, 守富寛, 行村建, アンモニアラジカルインジェクション法における脱硝反応機構の解明, 燃焼シンポジウム講演論文集, 46, 310-311 (2008).  
 阿部将典, 神原信志, 寅本信之介, 岩田豊広, 守富寛, 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, 日本機械学会東海支部総会講演会講演論文集, 57, 415-416 (2008)  
 寅本信之介, 義家亮, 神原信志, アンモニアラジカルインジェクション装置における脱硝反応に及ぼすガス混合の影響, 日本機械学会環境工学総合シンポジウム講演論文集, 17, 206-209 (2007)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

神原 信志 (KAMBARA SHINJI)  
 岐阜大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：80362177

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし