

# アンモニアラジカル NO<sub>x</sub> 処理最適化 における DBD ギャップ長の影響

河村賢介\*, 山本 極, 行村 建 (同志社大学)  
神原信志, 守富 寛 (岐阜大学)  
山下 亨 (出光興産)

Effect of gap length of DBD for NO reduction at optimum conditions  
using ammonia radical injection method

K.Kawamura\*, K.Yamamoto, K.Yukimura (Doshisha University),  
S.Kambara, H.Moritomi (Gifu University)  
T.Yamashita (Idemitsu Kosan Co., LTD)

## ABSTRACT

The plasma-induced radicals efficiently convert NO<sub>x</sub> into harmless gases such as N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O using ammonia radical. An energy efficiency of over 140 g/kWh for NO reduction was achieved at a NO concentration of 1200 ppm. The system consists of two chambers: one used as a radical injector for producing ammonia radicals, and the other as a reaction chamber for decomposing NO gas by mixing it with the ammonia radicals generated in the radical injector. The radicals were produced in a dielectric barrier discharge (DBD) using one-cycle sinusoidal power source. A pair of electrodes for generating DBD is coaxial in configuration with quartz glass tubes as dielectric materials. In this study, the effect of the gap length of DBD on NO reduction at optimum conditions was discussed. We adopted "Energy density", which is NH<sub>3</sub> residence time through the injector times power density, to search the correlation between energy efficiency and the amount of introduced radicals.

キーワード：誘電体バリア放電、NO<sub>x</sub> 処理、アンモニアラジカル、滞留時間  
(Dielectric Barrier Discharge, NO<sub>x</sub> removal, Ammonia radical, Residence time)

### 1. はじめに

我々は、石炭燃焼プロセスにおける高効率脱硝方法として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法の開発を行ってきた。

NOの分解に有効なアンモニアラジカル[2]はNH<sub>3</sub>を分解することにより生成される。プラズマを利用してアンモニアラジカルを生成し、それを燃焼プロセスに吹き込むことにより脱硝が可能であることを示した[1]。このラジカルインジェクション法では経済性に優れ、かつ簡単な構成でスケールアップの可能な実用装置とすることができる。

本研究で用いたプラズマは、大気圧誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge, DBD, 無声放電)である[1,3]。他の放電形式のバルスコロナ放電[3-5]、浴面放電[6]などの大気圧非平衡プラズマによる生成法はNO<sub>x</sub>をもプラズマ中に注入させる方式である。誘電体バリア放電は、絶縁体を介在するプラズマであるため、耐腐食性、耐高温特性に優れ、耐用年数のより長い脱硝装置とすることが可能で、他の方法と比較して有利である。

本報告では、以前に得られたエネルギー効率 140 g/kWh の条件において、ギャップ長間隔による脱硝エネルギー等への影響や生成ラジカルとエネルギー効率の関係を調べるためにおこなった実験結果について記述する。

### 2. 実験方法

#### 2-1 実験装置

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。NO ガスは N<sub>2</sub> 希釈で 908 ppm である。NH<sub>3</sub> ガスは Ar 希釈 1200 ppm のものを用いた。ガスブレンダーにより、NO ガス、NH<sub>3</sub> ガスの流量、濃度をそれぞれ調整した。NO ガスを流量 1.58 l/min で反応管側に流し、NH<sub>3</sub> ガスは放電管(ラジカルインジェクター)を通しラジカル化して反応管に注入した。反応管に流した NO ガスの濃度の変化を反応管排気側に設置した NO<sub>x</sub>-N<sub>2</sub>O 測定装置(堀場製作所製 ES-C510SS、VIA-510 型)により測定することで NO の除去率を求めた。NO<sub>x</sub> 計では NO、NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>)、N<sub>2</sub>O 濃度を測定した。また、反応管からの排気ガス中に含まれる NH<sub>3</sub> ガスは、測定後、水シャワーによるスクラバーを通して除去した。加熱用のヒーターは、図中(Heater 1~3)に示すように、NO の導入部、ラジカル注入直後、NO 排出部のそれぞれの管外に設置し、外壁より加熱した。ここで反応温度は NO<sub>x</sub> ガスの温度を 600 °C になるように設定した。

#### 2-2 ラジカルインジェクター

Fig. 2 に放電管(ギャップ長 1.5 mm)の構造を示す。同軸円筒の内部電極(ステンレス製)とメッシュ電極(鉄製、接地

用)からなる電極に、石英ガラスを誘電体(絶縁体)として外筒と内筒の2つの円筒を同心円状に設置した。誘電体間は1.5, 3, 5, 7 mmの4種類のギャップ長のガラス管を用意し、誘電体バリア放電を発生させた。

高周波高圧電源として、正弦2波からなるインパルス型電源(ハイデン研究所製 PHF-2K-2V型)を用いた。Fig. 3にその電圧波形を示す。 $T_0$ を繰り返し周期  $T_1$  で印加する。本電源をOCS(One-Cycle Sinusoidal)電源と称する。 $T_1$ の逆数は1秒あたりの繰り返し数( $R_R$ )に相当する。Fig. 3の印加電圧値は、最大値と最小値の差である  $V_{pp}$  を用いた。

### 2-3 電気的特性の測定回路

放電回路を Fig. 4 に示す。OCS 電源出力は、高周波トランスにて昇圧され、放電電極に印加される。また、回路に直列に16 nFのキャパシタが設けられ、放電電流による蓄積電荷が測定される。同様に放電電流も観測される。式(6)の関係を用いて誘電体バリア放電にて消費されるエネルギーが測定される。放電電流  $I_p$ 、16 nF キャパシタ端子電圧  $V_c$ 、トランス2次側出力電圧(放電開始前の電極間電圧)  $V_D$  は、それぞれ、電流プローブ(ソニーテクトロニクス社製 P-6021 型)、電圧プローブ(ソニーテクトロニクス社製 P-6134C)、高電圧プローブ(岩通製 HV-P30 型)を用いて、4 現象デジタルオシロスコープ(ソニーテクトロニクス社製 TDS640A 型、実効周波数帯域 500 MHz、5 GS/s) で波形観測を行った。

交流電圧の瞬時電力  $P$  はギャップに印加される電圧  $V_g$  と流れる電流  $I$  の積である。従って、時刻  $t=0$  より  $t=T$  の間に消費されるエネルギーは

$$E = \int_{t=0}^{t=T} V_g(t) \times I(t) dt \quad (1)$$

ここで  $I(t) dt$  は、微小時間  $dt$  における電極間への流入電荷量  $q(t)$  に相当するため式(1)は

$$E = \int_{t=0}^{t=T} V_g(t) \times dq(t) \quad (2)$$

となる。流入電荷量  $q(t)$  は電極に直列に接続したコンデンサ  $C_q$  に印加される電圧  $V_q$  より

$$q(t) = C_q \times V_q(t) \quad (3)$$

で求められるため、式(2)は

$$E = C_q \int_{t=0}^{t=T} V_g(t) \times d(V_q(t)) \quad (4)$$

となる。実験で各時間における  $V_g$  と  $V_q$  を測定し、リサージュ図形を描かせ、その面積より印加電圧1周期あたりのエネルギーが計算される。単位時間あたりの消費電力  $W$  はエネルギー  $E$  に  $R_R$  を乗ずることで求められる。

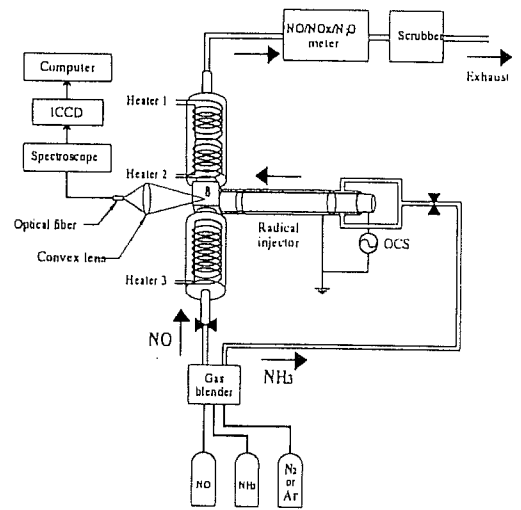


Fig. 1 実験装置概略図

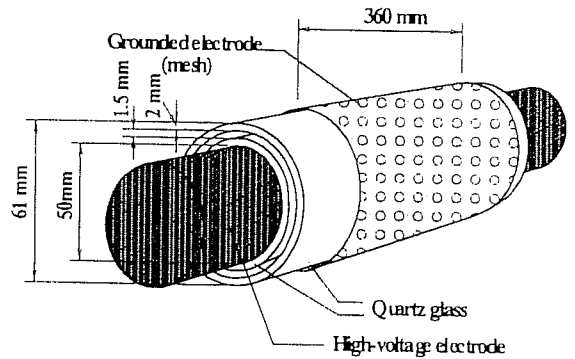


Fig. 2 ラジカルインジェクター (ギャップ長 1.5 mm)

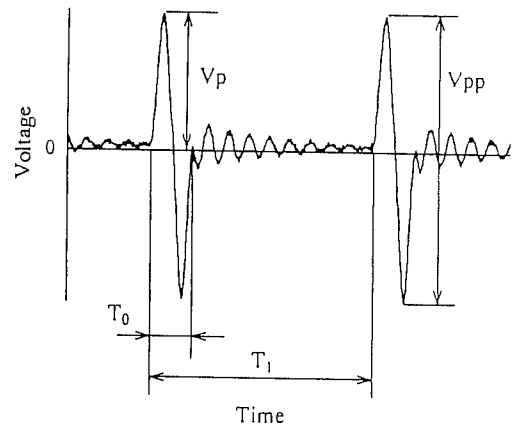


Fig. 3 OCS 電源電圧波形

## 2-4 NO 除去のエネルギー効率

処理される NO 量の基準として、NO 除去率の他に NO 除去のエネルギー効率を用いた。エネルギー効率  $\eta$  [g/kWh] とは次式に示す 1 kWh あたり除去される NO 量で定義される。

$$\eta = L \times \frac{1000}{10^6} \times \frac{\Delta}{100} \times \frac{30}{22.4} \times \frac{1}{P} \quad (5)$$

ここで  $L$  [l/min] は NO ガス流量、1000 [ppm] は NO ガス濃度、30 [g] は NO の分子量、 $\Delta$  [%] は NO 除去率、そして  $P$  [kWh] は消費放電電力量である。

## 2-5. 滞留時間 (Residence time)

Fig.5 に示すように一定流量の  $\text{NH}_3$  をインジェクターに流した際、ギャップ長間隔の変化に伴い、 $\text{NH}_3$  の粒子の速度に変化が起こり、そのため反応時間にも差が出てアンモニアラジカルの生成量も変化するものと考えた。ラジカルを生成するためにギャップ間を通り抜ける時間として、そこに留まる滞留時間を  $T_r$  [s] とし、放電管のギャップの体積  $V_g$  [cm<sup>3</sup>]、 $\text{NH}_3$  流量  $F_a$  [l/min] とすると次式で表される。

$$T_r = V_g \times \frac{60}{F_a \times 10^3} \quad (6)$$

ここで流量  $F_a$  とは単位時間 [min] あたりに単位体積を通過する  $\text{NH}_3$  の量 [l] である。

## 3. 実験結果

### 3-1 電気的特性

Fig.6 に Ar 希釈 1200 ppm の  $\text{NH}_3$  を 1.23 l/min のときのギャップ長に対する放電開始電圧について示す。放電開始電圧は  $V$ - $Q$  リサージュ図が現れ始める瞬間の印加電圧として定義され、リサージュが平行四辺形になるのは放電が起きていることを示している。その放電開始電圧は繰り返し数  $R_R$  にほとんど影響せず、ギャップ長増加と共に直線的に増加し、ギャップ長 1.5, 3, 5, 7 mm の場合、各々約 2.5, 3.1, 3.4, 4.7 kV となった。

以前の実験結果 [7] より、印加電圧  $V_{pp}$  が増加するにつれ、ギャップ間のプラズマエネルギーは増加し且つ、同じ印加電圧下でもギャップ長が長いほどそのエネルギーはより小さくなるのがわかっている。その様子を Fig.7 に示す。

以上の二点より同じ印加電圧でもギャップ長の違いによりエネルギーの大きさに差が出てしまい、そのためアンモニアラジカル生成時の反応にも影響が出るので、我々は NO の除去率やエネルギー効率に対するパラメータとしてラジカル生成に必要な消費電力密度を取り扱い、それにプラズマの照射を受けて反応する時間を乗じた「滞留エネルギー密度」を採用した。詳しく説明すると、プラズマにて単位体積あたりに印加される電力(励起強度という)が通過する粒子に与えられる。従ってその粒子の移動速度(流速)に反比例して粒子はエネルギーを多く受ける。逆に言えば

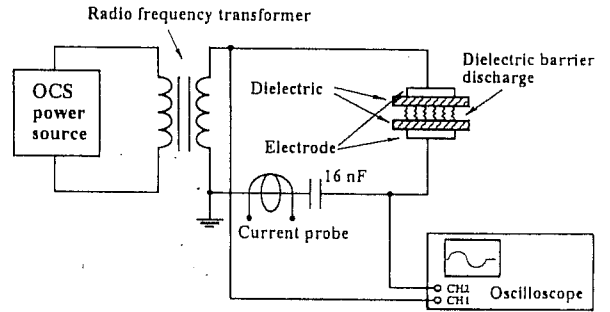


Fig. 4 電気的特性測定回路

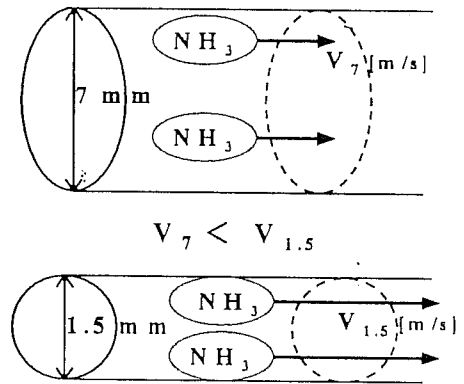


Fig.5 ギャップ長による滞留時間( $\text{NH}_3$  粒子速度)の違い

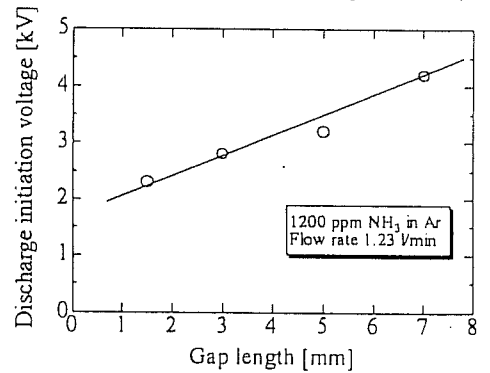


Fig. 6 ギャップ長に対する放電開始電圧

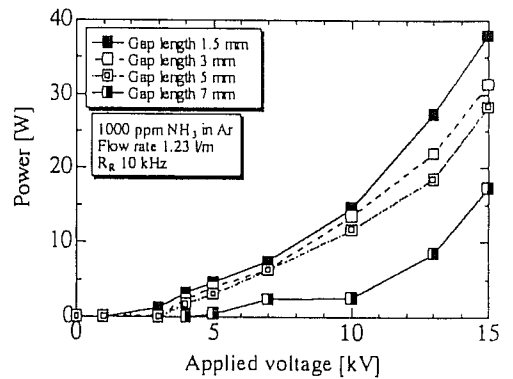
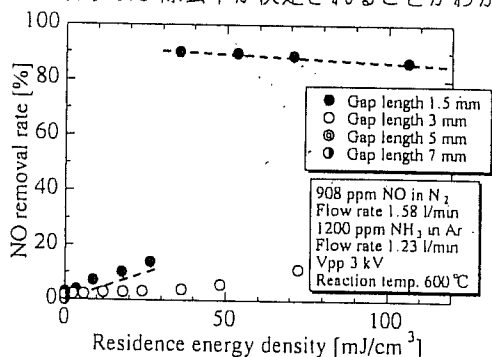


Fig. 7 印加電圧に対する放電エネルギー

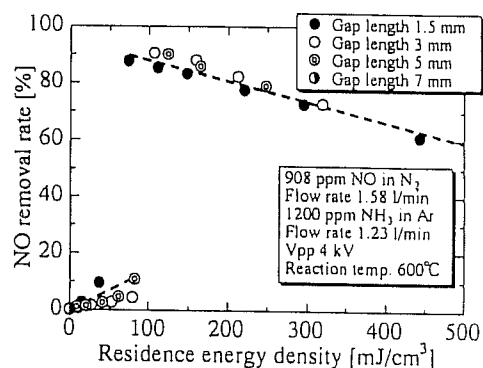
滞留時間に比例する。この様に励起強度×滞留時間はアンモニア粒子の滞留のあいだに受ける電力である。これを我々は「滞留エネルギー密度」と定義し、単位は「 $\text{mJ}/\text{cm}^3$ 」になる。それは単位体積あたりのアンモニア粒子がインジエクターを通過する際に受けた総エネルギーを意味する。

### 3-2 NO 除去率の滞留エネルギー密度依存性

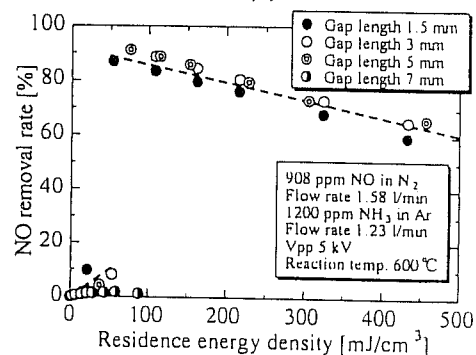
Fig.8(a)~(e)は印加電圧  $V_{pp}$  を 3,4,5,7,10 kV の場合において繰り返し数  $R_R$  を変化させたときの滞留エネルギー密度に対する NO 除去率の関係を示したものである。ここで  $\text{NH}_3$  ガスの濃度は 1200ppm である。全体的には滞留エネルギー密度が  $80 \pm 20 \text{ mW}/\text{cm}^3$  の領域で急激に除去率が上昇し、90%程度達成した後、ギャップ長に関わらず滞留エネルギー密度に対しほぼ同一の値を示し、直線的に減少する。最大除去率をとった後、徐々に減少するのは過剰なエネルギー投与により  $\text{NH}_2$  ラジカルから  $\text{NH}$  あるいは  $\text{N}$  ラジカルが生成されたことによると考えられる。また  $\text{NO}_2$  などからの NO の再生成も考慮されるであろう。もちろん各印加電圧において、放電開始電圧に達していないギャップ長の特性としてはプラズマによるラジカル生成が行われないので除去は熱反応のみとなり、除去率はほぼ零近辺となる。ただ(a)の印加電圧 3kV でのギャップ長 1.5mm の特性は  $35 \text{ mW}/\text{cm}^3$  程度の低い値で高除去率を達成している。これはギャップ間隔 1.5mm というのは互いに非常に接近しており、低電力(3kV 程度)でも安定した放電が得られ、 $\text{NH}_3$  ガスに効率的に働きかけるのではないかとということが考えられる。3mm の場合にもわずかに NO は除去されるが、放電が管内で局所的、あるいは微弱であるため、NO 除去率は低い。5mm と 7mm ではプラズマの発生が認められなかった。印加電圧が 4kV 以上の各々の特性においては印加電圧により加えられるエネルギーが 3kV よりも少し高いことにより 1.5mm では  $60 \text{ mW}/\text{cm}^3$  前後の値で高除去率が得られる。(b)~(e)に示す印加電圧が 4kV 以上では、NO の除去率はギャップ長に関わらず滞留エネルギー密度に対し同一の値を示し、増加とともに直線的に減少する。これらの結果より NO 除去率は印加電圧により特性の違いは認められず、(a)~(e)をひとつにした Fig.8(f)のように滞留エネルギーにより NO 除去率が決定されることがわかる。



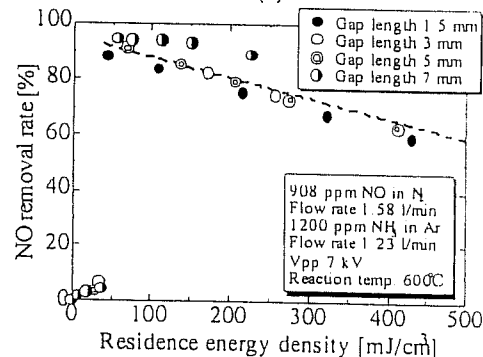
(a)



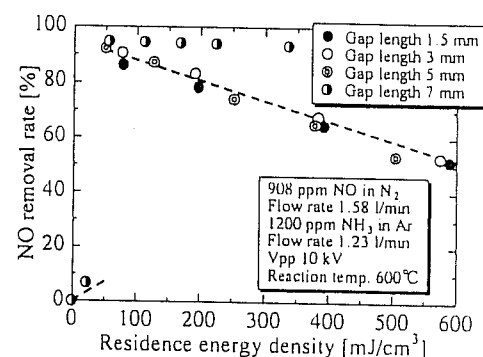
(b)



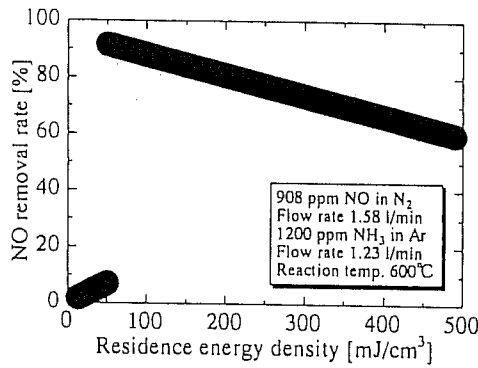
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 8 滞留エネルギー密度に対する NO 除去率

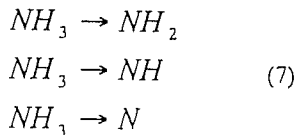
### 3-3 NO 除去のエネルギー効率の

#### 滞留エネルギー密度依存性

Fig.9(a)~(e)は印加電圧  $V_{pp}$  を 3,4,5,7,10 kV の場合において繰り返し数  $R_R$  を変化させたときの滞留エネルギー密度に対する NO 除去のエネルギー効率の関係を示したものである。滞留エネルギー密度はアンモニア粒子の滞留中に受けるエネルギーであり、NO 除去率に関連して、エネルギー効率は全体的に  $80 \pm 20 \text{ mW/cm}^3$  の領域で最も高い値をとり、その後徐々に減少していく。その特性はどの印加電圧においても、最高点に達した後、各々のギャップ長でのプロットが一つの曲線を描き、乗ることがわかった。

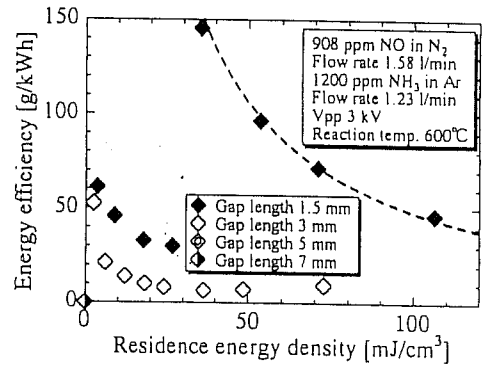
低い印加電圧(3kV 程度)であるとギャップ長が長い 5, 7mm のインジェクターではまだ放電が起こっておらず、特性を確認するのが困難であるが、7kV あたりになると安定した放電が起こり、 $R_R$  が小さい滞留エネルギー密度  $80 \pm 20 \text{ mW/cm}^3$  辺りで効率  $100 \text{ g/kWh}$  超を達成している。印加電圧 3kV のギャップ長 1.5mm での特性はその低い滞留エネルギー密度により効率  $145 \text{ g/kWh}$  を達成している。

このことより、電力の大きさによりアンモニアは

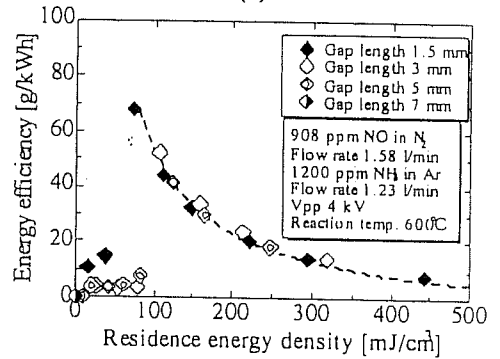


に変化する。エネルギー効率の値は滞留エネルギー密度により生成されるラジカル種により変わると考えられる。低エネルギー密度のときは滞留エネルギー密度に比例し、エネルギー効率は大きくなる。このことは滞留エネルギー密度に比例して NO 除去に有効な  $\text{NH}_2$  ができるということである。

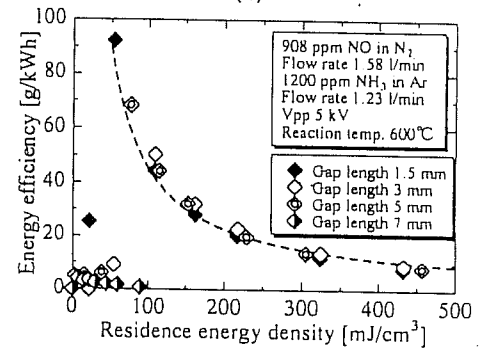
これに対し、大きな滞留エネルギー密度では  $\text{NH}_2$  ではなく、更に分解された  $\text{NH}$  あるいは  $\text{N}$  の生成が起こる。ある閾値において  $\text{NH}_2$  の生成効率は最も大きくなる。Fig.9(f)はそれを示しており、滞留エネルギー密度によりエネルギー効率は一義的に決まる。一義的とはギャップ長、印加電圧に依存せず、エネルギー効率が決まることを意味する。



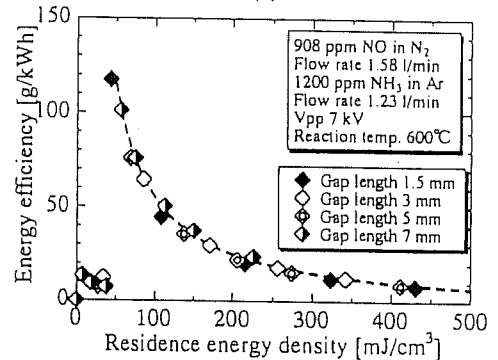
(a)



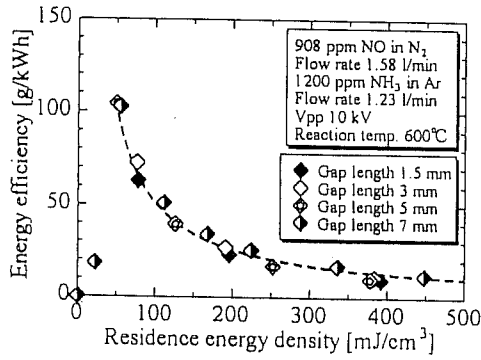
(b)



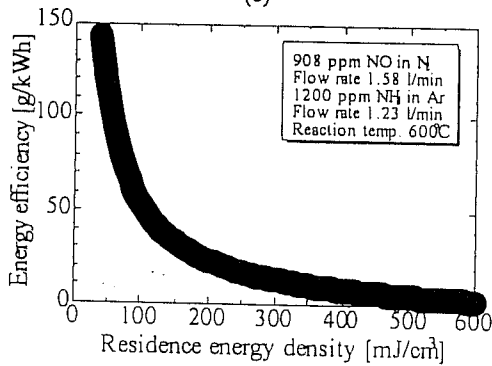
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 9 滞留エネルギー密度に対する  
NO 除去のエネルギー効率

### 3-4 NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率との関係

3-2、3-3 で示した NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率との関係を Fig.10 に示した。これら二つの関係は飽和曲線を描いている。エネルギー効率が約 35g/kWh 以上においては、NO 除去率が 90%程度となっている。ここで横軸のスケールが延長の可能性があるので、縦軸は 100%が限界値である。これは限られた NO の量に対する除去の割合とその効率を表しているということであり、NO が除去された量を縦軸にとった場合、グラフは異なった特性を描くこともあり得るということである。このことにより NO の量を更に増加させて実験をおこなうことでより高い NO 除去量とエネルギー効率が期待できるものと考えられる。

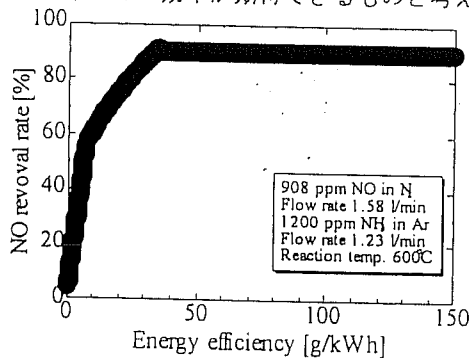


Fig. 10 NO 除去のエネルギー効率に対する NO 除去率

### 4. まとめ

今回、NO 除去率やエネルギー効率に対するパラメータとして滞留エネルギー密度を採用した。このことによりプラズマの照射時間、それによるラジカルの生成量と電力との関係が議論された。

NO 除去率特性からは、NO 除去のための適切な量のアンモニアラジカルを生成する適切な滞留エネルギー密度はギャップ長に依らず一定範囲内にあることが確認された。NO 除去のエネルギー効率を上げるには極力低エネルギーで高除去率を目指さなければならない。そのため滞留エネルギー密度も低い値をとることが望まれる。ギャップ長の延長は放電開始電圧の上昇により電力も高くなる。平均滞留時間を大きくすると共により低い最適電力密度を発見することが高エネルギー効率が得られることにつながる。

今後の目標はギャップ長の大きなインジェクターでの高効率 NO 除去(145g/kWh 以上)である。ギャップ長の増加は NO 大量除去には必要条件であるので、NO ガスの濃度、流量を増加させ、そして NH<sub>3</sub>/Ar の濃度、流量調節(滞留時間の増加)により更に高い NO 除去量、効率を得るのが課題として挙げられる。

+++++ 参考文献 +++++

- [1] M. Nishida, K. Yukimura, S. Kambara, and T. Maruyama, "Reduction of Nitrogen Oxide in N<sub>2</sub> by NH<sub>3</sub> Using Intermittent Dielectric Barrier Discharge", *J. Appl. Phys.*, 2001, 90, pp.2672-2677.
- [2] M. Votsmeier, S. Song, R. K. Hanson, and C. T. Bowman, "A shock tube study of the product branching ratio for the reaction NH<sub>2</sub> + NO using frequency-modulation detection of NH<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 1566.
- [3] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, and P. H. Wallman, "Pulsed Corona and Dielectric-Barrier Discharge Processing of NO in N<sub>2</sub>", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1995, 23, pp.679-687.
- [4] J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona Discharge Processes", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1991, 19, pp.1152-1166.
- [5] T. Ohkubo, S. Kanazawa, Y. Nomoto, J. S. Chang, and T. Adachi, "NO<sub>x</sub> Removal by a Pipe with Nozzle-Plate Electrode Corona Discharge System", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 1994, 30, 4, pp. 856-861.
- [6] 例: S. Masuda, S. Hosokawa, X. L. Tu, K. Sakakibara, S. Kitoh and S. Sakai, "Destruction of Gaseous Pollutants by Surface-Induced Plasma Chemical Process (SPCS)", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 1993, 29, 4, pp.781-786.
- [7] K. Kawamura, K. Yamamoto, K. Yukimura, S. Kambara, H. Moritomi, and T. Yamashita "Effect of Gap Length of DBD for NO Reduction Using Ammonia Radical Injection Method", *ISAPS 2003*, 2003, 4, 9.

原稿受付日

平成 15 年 11 月 19 日