

間欠型DBDを用いたアンモニアラジカルインジェクション法 DeNO_xにおける注入モル比と処理効率

行村 建、平松孝士、河村賢介(同志社大学)
神原信志, 守富 寛, 熊野雄太, (岐阜大学)
山下 亨 (出光興産)

Mole ratio and energy efficiency of DeNO_x using an intermittent DBD ammonia radical injection system

K. Yukimura, T. Hiramatsu, K. Kawamura (Doshisha University)

S. Kambara, H. Moritomi, Y. Kumano (Gifu University)

T. Yamashita (Idemitsu Kosan, Co. LTD)

Abstract

We have developed a high energy efficiency DeNO_x system using an intermittent dielectric barrier discharge, where ammonia radicals are produced and are injected into NO flow field. The easy energy control for producing ammonia radicals are an important point for the efficient DeNO_x. So far, we have obtained an energy efficiency higher than 200 g/kWh with the assistance of the thermal effect of the exhaust gases. During the research, we found a correlation between the energy efficiency of DeNO_x and the residence energy density. The residence energy density is a product of the residence time of the ammonia gas in the radical injector and the power density consumed in the DBD plasma, by which we can estimate the energy efficiency even in the case varying the gasp length of the DBD plasma. But, in the above discussion, the relationship between the ammonia density and NO density has not been considered. In this article, we investigated the energy efficiency of DeNO_x with consideration of mole ratio of the mixed gas for DeNO_x.

キーワード：誘電体バリア放電, アンモニアラジカル, NO_x処理

Key words: Dielectric barrier discharge, Ammonia radical, NO_x removal

1. はじめに

われわれは、石炭燃焼プロセスにおけるNo_xの高効率脱硝法としてアンモニアラジカルによる連鎖反応を利用したラジカルインジェクションNO_x処理システムの開発を行ってきた。プラズマは大気圧誘電体バリア放電(DBD, Dielectric Barrier Discharge)である。DBDは金属電極を絶縁材料で被覆しており、耐腐食性、耐高温性などに優れ、耐用年数の長い脱硝装置とすることができる。従来からもDBD[1,2]のほかにコロナ放電[1,3]、沿面放電[4]、グロー放電[5]、マイクロ波[6-8]などが用いられてきた。

本研究で用いたプラズマは間欠型DBDであり、1サイクル放電である。特徴はデューティサイクルの調整によりプラズマへの投入電力を制御できることである。この結果、高いエネルギー効率による脱硝とすることが確認された。その場合に重要なことは脱硝率ではなく、プラズマに投入する電力をできるだけ低く抑え、ラジカルの効率のよい生成をもたらすことであることを指摘してきた[9]。脱硝の高効率化とともに、今までに、アンモニアガス流量に対する脱硝率の相似性、窒素希釈アンモニアガスの影響酸素ガス混入の効果、プラズマ形成部の電極間距離の影響などについて検討してきた。しかし、NOの濃度に対し、適宜、最適なDeNO_x条件(最大のエネルギー効率)となるようにプラズマのパラメータを変化させており、相互の相関性についてはあまり議論されなかった。

本論文では、アンモニアの供給量とDeNO_xについて、相

互のガス量(流量と濃度の積)を考慮したパラメータ研究を行った。この場合、合わせて酸素の含有の効果についても検討した。

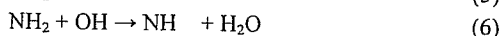
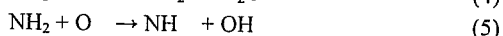
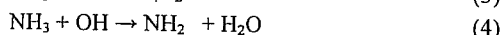
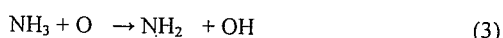
2. NO_x処理における酸素の影響

(1) アンモニアラジカルの生成

基本的には酸素が存在しない場合と同様にプラズマによりインジェクタ内でアンモニアがラジカル化される。



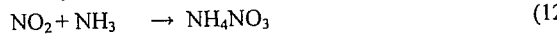
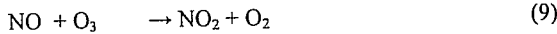
酸素が存在する場合はさらに以下のような反応が起こる。



以上に示した反応過程において注目すべき点は式(3)と(4)の関係のように反応過程において生成されたOHが再びNH₃等と反応してラジカルを生成するという連鎖反応が起こっている点である。このことより酸素が存在することによりより効率的にアンモニアラジカルが生成されることが期待される。

(2) NOからNO₂の生成および最終反応物の生成

次に、酸素の存在することによってNO₂が容易に生成されることが考えられる。生成されたNO₂はOH基、NH₃と反応することにより最終的に固形物である硝酸アンモニウムとして取り出される。その反応過程を下に示す。



また、アンモニアラジカルNH₂からの反応生成物HNOとNOの反応によるNO₂の生成も見られる。すなわち、



NOとOH基によるNO₂の生成も存在する。



(3) NOの再生成

逆に、酸素が存在することによる影響としてNO除去に関するものだけではなく以下に示すようなNO再生成のプロセスも考えられる。



以上より、NO除去における酸素の影響はNOxの分解と再生成の両面がある。以上をまとめて図示すると、Fig.1~Fig.3 [10]のようになる。

3. 実験方法

3.1 実験装置

実験装置およびラジカルインジェクターの概略図をそれぞれ、Fig.4(a)および(b)に示す。用いたガスは、NOガス(N₂希釈3000 ppm)、NH₃ガス(Ar希釈2700 ppm)およびO₂ガス(N₂希釈21%)であり、ガスブレンダーで純N₂ガス、純Arガスと混合することにより濃度・流量を調節した。また、NOおよびO₂の濃度は以下の式で定義した。

$$\text{NO(O}_2\text{)濃度} = \text{NO(O}_2\text{)ガスポンベ濃度} \times \text{NO(O}_2\text{)ガスの流量} \div \text{ガスの総流量}$$

NOガスとO₂ガスを直径50 mm長さ1.3 mの反応管側に流し、NH₃ガスは放電管(ラジカルインジェクタ)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NOx(NO+NO₂)、N₂Oガスの濃度の変化を反応管排気側に設置したNOx-N₂O測定器(堀場製作所製ES-C510SS, VIA-510型)により調べることでNOxの除去率を測定した。反応管からの排気ガス中に含まれるNH₃ガスは測定後水シャワーによるスク

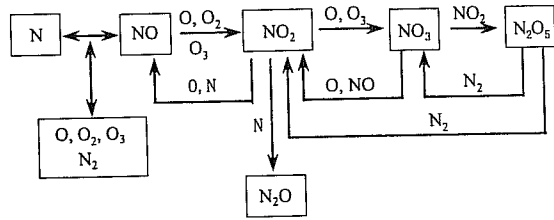


図1 NO/N₂/O₂系(水分を含まない)
Fig.1 NO/N₂/O₂ system without H₂O.

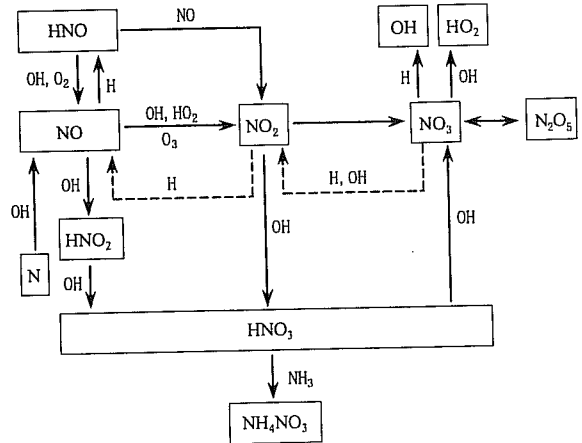


図2 NO/N₂/O₂系(H₂OおよびNH₃を含む)
Fig.2 NO/N₂/O₂ system with H₂O and NH₃.

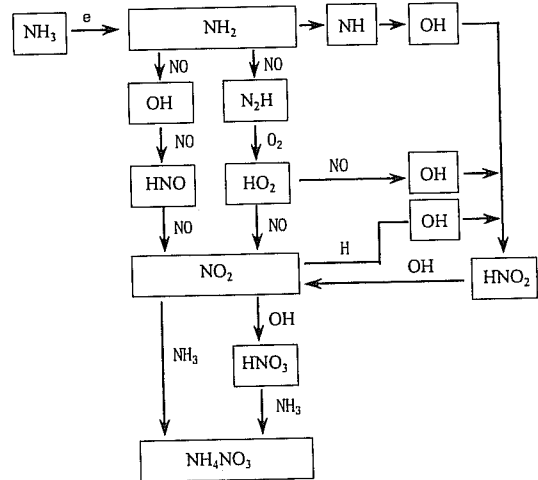
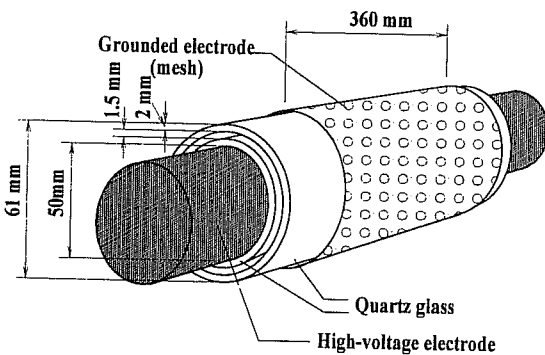
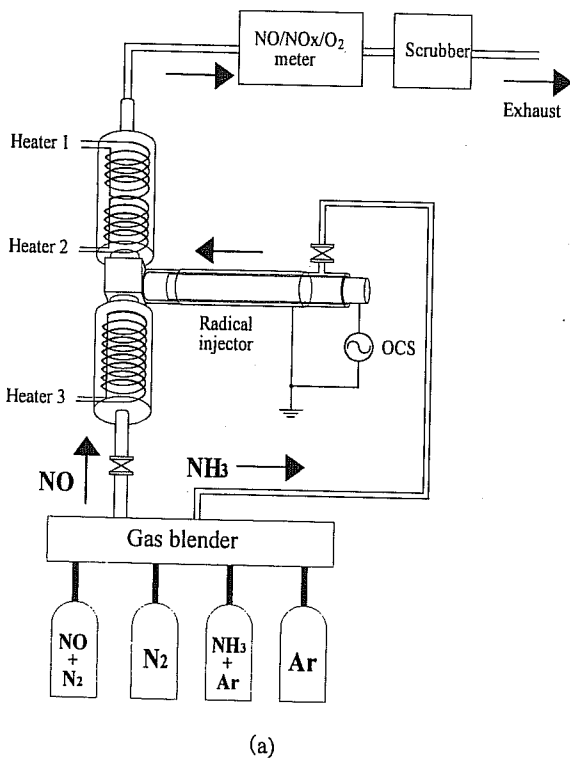


図3 NO/NH₃系
Fig.3 NO/NH₃ system.

ラバーを通して除去した。加熱用のヒーターは、図に示すように、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、熱電対により温度の設定およびプロセス中のモニターを行った。

3.2 ラジカルインジェクタ

Fig.4(b)にその構造を示す。同軸型の2つの電極に密着させて、内径57 mm(厚さ2 mm)の外筒と外径54 mm(厚さ2 mm)の内筒の2つの誘電体(絶縁体)を同心円状に設置し、誘電体間の幅1.5 mmのギャップにおいて誘電体バリア放電(DBD、Dielectric Barrier Discharge)を発生させた。外筒の外側の電極として鉄製のメッシュ、内筒の内側の電極には直径50 mm



のSUS304製の円筒を用いた。プラズマ発生源として、間欠

図4 実験装置およびラジカルインジェクタ

Fig. 4 Schematic diagrams of (a) experimental apparatus, and (b) a radical injector with its dimensions.

パルスを用いたため冷却は不要であった。

酸素を供給しない条件下では放電管のギャップ長を1.5 mmのほかに、3、5、7 mmの場合についても脱硝実験を行った。

3.3 高周波高電圧電源

高周波高電圧電源として、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.5にその印加電圧波形の概要を示す。 $T_0 = 10 \mu\text{s}$ を一定の繰り返し周期 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。また印加電圧の最大値と最小値の差を V_{pp} とした。

OCS電源の基本周波数は150 kHzで第2～第4高調波が基本波に対しそれぞれ、50%、30%、4%含まれる。

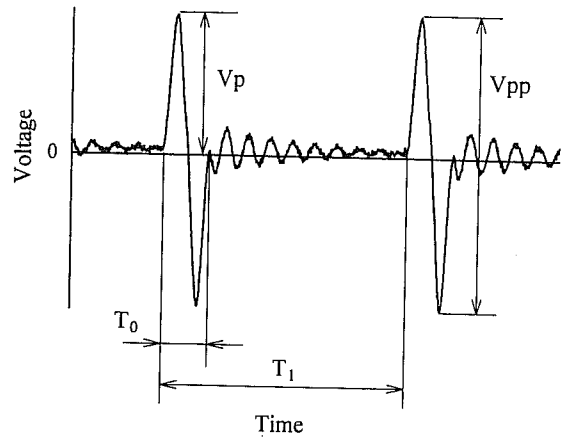


図5 OCS電源電圧波形

Fig.5 A schematic waveform of voltage supplied from a one-cycle sinusoidal power source.

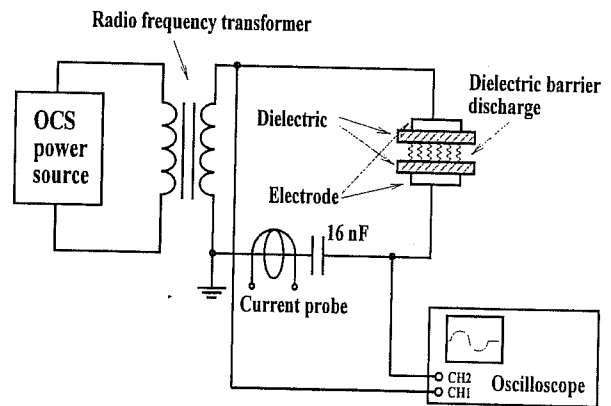


図6 放電回路および電気的特性の測定

Fig.6 A schematic diagram of the circuit of DBD generation and measurement of electrical characteristics.

3.4 電気的特性の測定回路

放電回路をFig.6に示す。OCS電源の出力は、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(TDK、単体2 nF、8個並列、耐圧40 kV)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。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(テクトロニクス社製P-6021型、120 Hz~60 MHz、感度10 mA/mV)、電圧プローブ(テクトロニクス社製 P-6139A、帯域dc-500 MHz、最大入力電圧600 V)、高電圧プローブ(岩通製HV-P30型、-3dB帯域dc-50 MHz、最大入力電圧 dc 30 kV)を用いて、4タルオシロスコープ(ソニーテクトロニクス社製TDS654C型、実効周波数帯域500 MHz、2.5 GSa/s)で波形観測を行った。

3.5 NOx除去率と除去効率

NOx除去率 ΔR [%]、除去効率 η [g/kWh]は以下のように定義される。

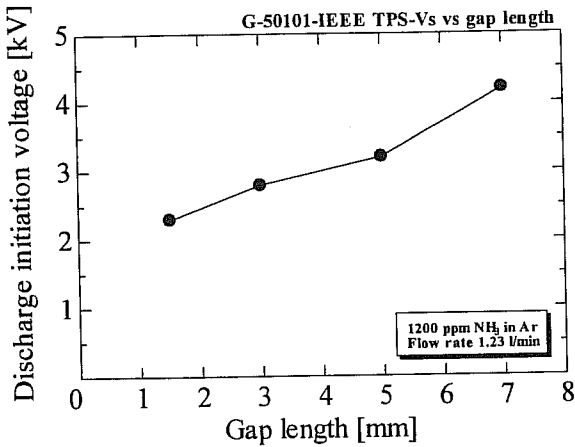


図7 DBD開始電圧

Fig.7 DBD initiation voltage versus gap length for an ammonia concentration of 1200 ppm and its flow rate of 1.23 l/min.

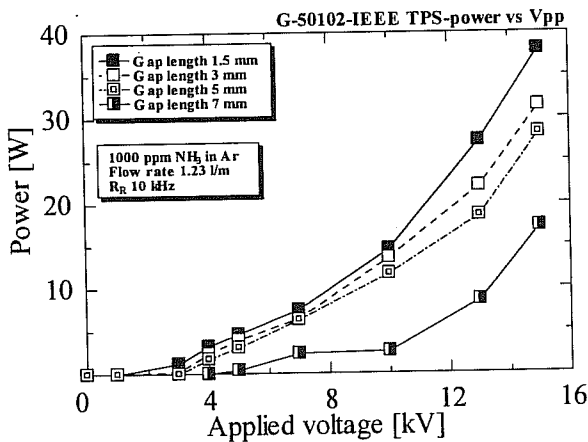


図8 R_R : 10 kHzにおける消費電力

Fig.8 Electric power consumed in the DBD plasma at gap lengths of 1.5, 3, 5 and 7 mm (An ammonia concentration of 1000 ppm and a flow rate of 1.23 l/min).

$$\Delta R = \frac{[NOx]_{before} - [NOx]_{after}}{[NOx]_{before}} \times 100 \quad (21),$$

$$\eta = L \cdot \frac{N_D}{10^6} \cdot \frac{\Delta R}{100} \cdot \frac{30}{22.4} \cdot \frac{1}{W} \quad (22),$$

ここで、 $[NOx]_{before}$ および $[NOx]_{after}$ は、それぞれ、処理前と処理後のNOの濃度である。 L 、 N_D 、 W はそれぞれ、NOの流量[litter/min]、NOの濃度[ppm]、消費電力量[kWh]である。 W は各時刻におけるギャップ電圧 V_g と直列キャパシタの電圧 V_c 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周期あたりの投入エネルギー E [J]を計算し R_R を乗ずることで単位時間当たりの消費電力から計算される。

4. 実験結果

4.1 放電開始電圧と消費電力

DeNOxを評価する基本パラメータは電気的特性である。Fig.7とFig.8は、それぞれ、ギャップ長を1.5~7 mmまで変化させたときのDBDの開始における電極間電圧(V_{pp})と消費電力(1サイクルの消費エネルギーと R_R の積、ここでは10 kHz)

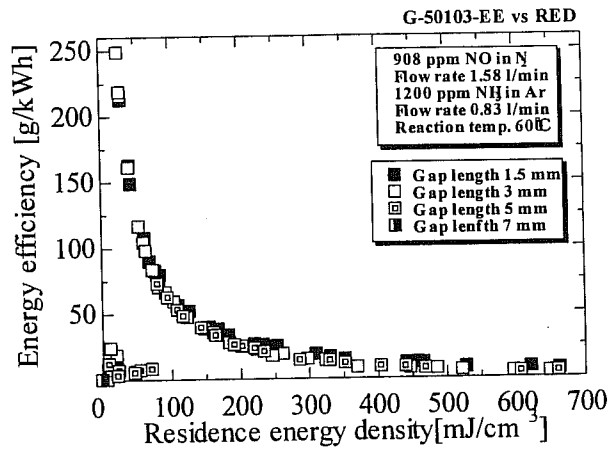


図9 エネルギー効率と滞留エネルギー密度との関係

Fig.9 Energy efficiency versus RED at an ammonia flow rate of 0.83 l/min for varying the applied voltage from 3 to 10 kV (an ammonia concentration of 1200 ppm).

をあらわす。放電の開始は、目視による発光の確認とオシロスコープ上でのリサージュ図の始まりの確認により行った。放電開始電圧および消費電力はアンモニア流量や濃度を変えてもそれほどの変化は見られず同一であった。

4.2 RED (Residence energy density)によるエネルギー効率の規格化

DBD装置のギャップ長を変化させた場合、単に消費電力によってNOの除去率やエネルギー効率を求めても、生成されるラジカル量が異なるため特性の一致は見られない。アンモニア粒子が受けるエネルギーによる換算が必要であり、これを滞留エネルギー密度(RED, Residence Energy density) [mJ/cm³]と称する。結果の一例をFig.9[10]に示す。ここでは、ギャップ長および印加電圧が変化されたが、エネルギー効率特性は1本の曲線上で推移し、REDにより特性の一致が見られる。

高効率を得るための手法としては放電開始電圧よりわずかに高い印加電圧によりDeNOxを行うことが重要であることが示される。この場合、式(22)中の W を小さくすればよい。この場合、過小な消費はアンモニアラジカルの生成効率を低下させるが、一方、アンモニアガスのラジカルインジェクタ内での滞在時間を長くすることによりアンモニア粒子の受けるエネルギーを大きくすることができ、効率のよいラジカル生成をギャップ長を変えても同様に達成することができる。すなわち、DBD投入電力のみならずアンモニアガスの滞在時間を調整することの両面より高効率脱硝システムを作ることができる。

4.3 アンモニアとNOガスモル比による特性の検討

Fig.9は電気エネルギーの観点から脱硝の高効率化を検討した例である。一方、アンモニアとNOガスとの相互作用からの検討は行われていない。本節では、アンモニアとNOの混合比を考慮したDeNOxについて調査した。

Fig.10~Fig.13はギャップ長が、それぞれ、1.5、3、5および7 mmにおけるDeNOxのエネルギー効率とNOおよびアンモニアのモル比の関係を示す。NOの濃度およびアンモニアの濃度は、それぞれ、908、1200 ppmであり、酸素は混入し

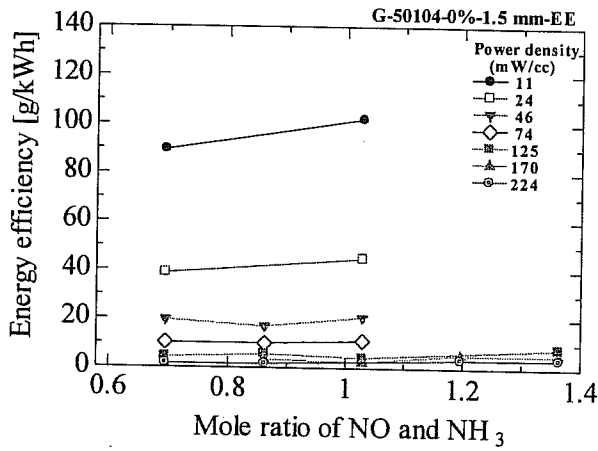


図10 エネルギー効率とモル比の関係 (1.5 mm)
Fig.10 Energy efficiency versus mole ratio of NO and NH₃ for a variety of consumed power at a gap length of 1.5 mm.

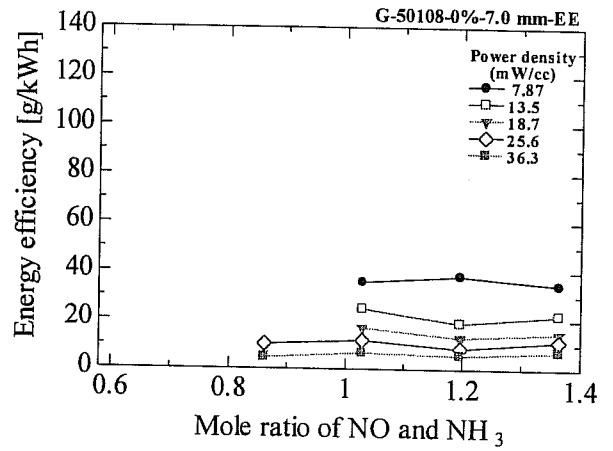


図13 エネルギー効率とモル比の関係 (7.0 mm)
Fig.13 Energy efficiency versus mole ratio of NO and NH₃ for a variety of consumed power at a gap length of 7.0 mm.

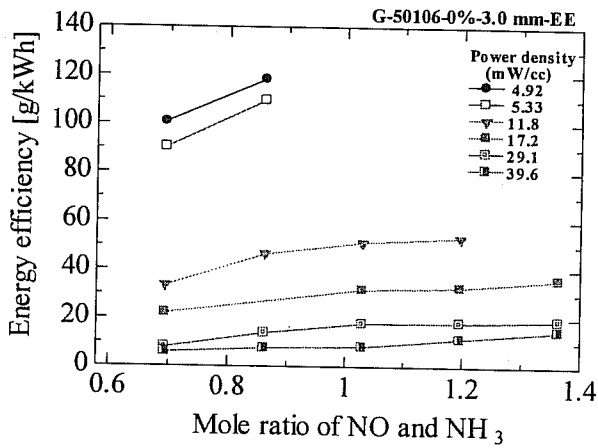


図11 エネルギー効率とモル比の関係 (3.0 mm)
Fig.11 Energy efficiency versus mole ratio of NO and NH₃ for a variety of consumed power at a gap length of 3.0 mm.

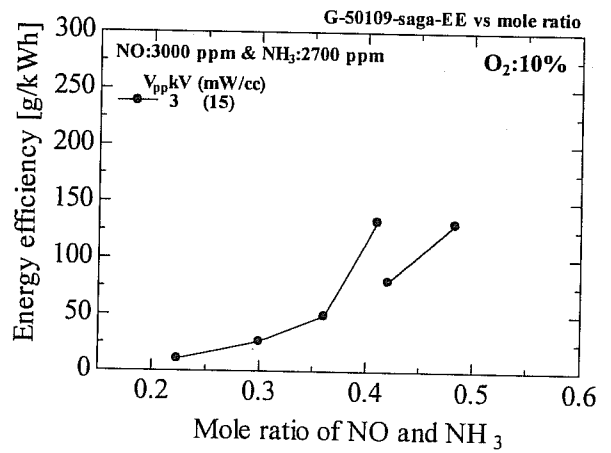


図14 エネルギー効率とモル比の関係 (1.5 mm, O₂:10%)
Fig.14 Energy efficiency versus mole ratio of NO and NH₃ for a gap length of 1.5 mm and for a NO with oxygen gas.

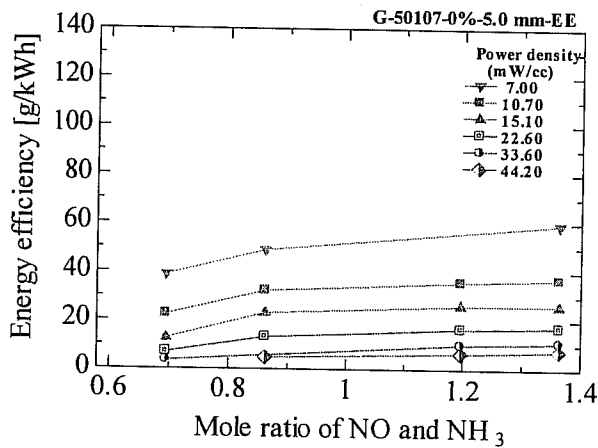


図12 エネルギー効率とモル比の関係 (5.0 mm)
Fig.12 Energy efficiency versus mole ratio of NO and NH₃ for a variety of consumed power at a gap length of 5.0 mm.

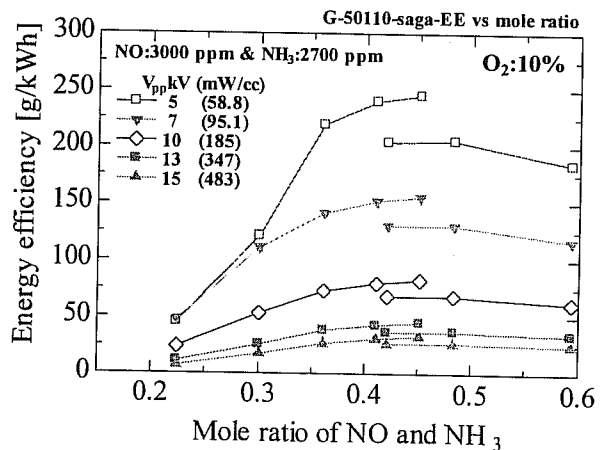


図15 エネルギー効率とモル比の関係 (1.5 mm, O₂:10%)
Fig.15 Energy efficiency versus mole ratio of NO and NH₃ for a gap length of 1.5 mm and for a NO with oxygen gas.

ていない。すべての実験を通して同一の濃度値を採用し、モル比の変化はそれぞれの流量によった。ギャップ長が1.5 mmの場合にはモル比が1の場合、それぞれの流量は1.58 l/minと1.23 l/minである。すべての場合、おおむね、これらの程度の値を採用した。ここで、モル比は(アンモニア濃度×アンモニア流量) / (NO濃度×NO流量)によって計算された。また、グラフ中のパラメータはDBDプラズマ中の電力密度(1 cm³あたりの消費電力)である。電力は印加電圧 V_{pp} (3, 4, 5, 7, 10 kV)と R_r を変化(1, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30 kHz)させ、同一の電力密度となるところを見出し、モル比に対するエネルギー効率の関係を求めた。モル比は約0.69~1.36の範囲で変化させた。図より、いずれのギャップ長の場合、いずれの電力密度の場合もエネルギー効率はそれほど大きな変化はなく、飽和あるいは一定の値を持つ。ギャップ長が3 mmと5 mmの場合に見られるが、モル比が0.7付近では若干低いエネルギー効率を示すが、4種類のギャップ長においてモル比が1付近で飽和し1以上のモル比ではほぼ一定のエネルギー効率を示す。

さらに低いモル比におけるエネルギー効率とモル比の関係をFig.14とFig.15に示す。ただし、ここではNOおよびアンモニアの濃度をそれぞれ3000 ppmと2700 ppmとし、NOの流れの場には10%の酸素を含む。ただしギャップ長は1.5 mmである。モル比が0.2~0.5においては、モル比の増加に従い、エネルギー効率の増加が見られる。

以上のデータを総合すると、モル比の増加に従いエネルギー効率は増加し、おおむねモル比が1となるあたりで飽和し、それ以上のアンモニアの増加はエネルギー効率の改善につながらない。また、酸素によるDeNO_xの効果についてもNOとアンモニアのモル比についての議論が必要である。

これらの基礎データの発展として、さらに広いモル比の範囲でのエネルギー効率の推移についてのデータの取得が高効率、cost-effectiveなDeNO_xシステムにつながると考えられる。

5. まとめ

NOガスを別に設けたラジカルインジェクタにて生成されたアンモニアラジカルと混合して脱硝実験を行った。この結果、DeNO_xのエネルギー効率はアンモニアのインジェクタ内への滞留時間により、1本の曲線にまとめることができる。結果としてできるだけ滞留エネルギー密度を低くすることにより高効率化が図られる。その場合、所定のラジカル量を得るためにアンモニア流速を調整することが重要となる。一方、アンモニア粒子数とNO粒子数の比(モル比)を

見ると、低モル比領域ではモル比の増加によりエネルギー効率は高くなる傾向を示すが、モル比が0.5以上で次第に飽和の傾向を示し、ほぼ1付近で飽和値に達する。以降、アンモニアガスの増加はエネルギー効率の改善につながらない。

今後、さらにデータの取得を行うことにより、高効率、かつcost effectiveな脱硝システムとすることができると考えられる。

参考文献

- [1] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin and P. H. Wallman, "Comparison of electrical discharge techniques for non-thermal plasma processing of NO in N₂," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol.23, pp.679-687, Aug. 1995.
- [2] J. S. Chang, P. A. Lawless and T. Yamamoto, "Crona discharge processes," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol.19, pp.1152-1165, Dec. 1991.
- [3] T. Ohkubo, S. Kanazawa, Y. Nomoto, J.-S. Chang and T. Adachi, "NO_x removal by a pipe with nozzle-plate electrode corona discharge system," *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, vol.30, pp.856-861, July/August 1994.
- [4] 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. Applicat.*, vol.29, pp.781-786, July/August 1993.
- [5] P. Scheffler, C. Gebner and K.-H. Gericke, "Micro-structured electrode arrays: A new discharge device for pollution control?," in *Proc. HAKONE VII, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma chemistry*, 2000, pp.407-411.
- [6] M. Baeva, A. Pott and J. Uhlenbusch, "Modelling of NO_x removal by a pulsed microwave discharge," *Plasma Source Sci. Technol.*, vol.11, pp.135-141, 2002.
- [7] M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch, J. Höschele and J. Steinwandl, "Pulsed microwave discharge at atmospheric pressure for NO_x decomposition," *Plasma Source Sci. Technol.*, vol.11, pp.1-9, 2002.
- [8] M. Tsuji, A. Tanaka, T. Hamagami, K. Nakano, Y. Nishimura, "An efficient decomposition of NO into N₂ and O₂ in a fast discharge flow of NO/He mixtures", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.39 (Part 2), pp.L933-L935, 2000.
- [9] K. Yukimura, K. Kawamura, S. Kambara, H. Moritomi, T. Yamashita, "Correlation of energy efficiency of NO removal by intermittent DBD radical injection method", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2005 (in print).
- [10] K.H. Becker, U. Kogelschatz, K.H. Schoenbach, R.J. Barker, "Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure", IOP publishing, Ltd., 2005.

原稿受付日

平成 17 年 2 月 4 日