

資料番号	E P-99-64 PPT-99-13
------	------------------------

大気圧における間欠誘電体バリア放電によって生成した NH₃ ラジカルによる NO_x 処理

西田 充孝、行村 建
(同志社大学)

神原 信志
(出光興産(株)石炭研究所)

松永 浩一
(株)ハイデン研究所)

丸山 敏朗
(京都大学)

1999年12月11日

大気圧における間欠誘電体バリア放電によって生成した NH₃ ラジカルによる NO_x 処理西田 充孝、行村 建（同志社大学）、神原 信志（出光興産(株)石炭研究所）、
松永 浩一（(株)ハイデン研究所）、丸山 敏朗（京都大学）NO_x processing by NH₃ radical produced by intermittent dielectric barrier discharge in atmospheric pressureMitsunori NISHIDA, Ken YUKIMURA (Doshisha University), Shinji KAMBARA (Idemitsu Kosan Co.),
Koichi MATSUNAGA (Haiden Laboratory Inc.), Toshiro MARUYAMA (Kyoto University)

Abstract

NO_x processing is carried out by NH₃ radicals produced by dielectric barrier discharge with a one-cycle sinusoidal-wave power source. The discharge is intermittently produced. This article is a preliminary research of the NO_x processing without heating of NO_x gas. It is seen that NO_x is reduced at the maximum rate of 8 %. Under the experimental conditions, NO_x reduction rate is proportional to the consumed power in the NH₃ dielectric barrier discharge, where the intermittent maximum power of 1 kW. Thus, the radicals of NH₃ can be efficiently produced by the NH₃ dielectric barrier discharge. In this article the flow rate of NH₃ and NO_x concentration dependency of the NO_x reduction rate are also investigated.

キーワード：誘電体バリア放電、NO_x 処理、NH₃ ラジカルKeywords: Dielectric barrier discharge, NO_x processing, NH₃ radical

1. はじめに

大気汚染の原因物質の一つに、火力発電所や自動車等から排出される窒素酸化物 (NO_x) がある。NO_x は酸性雨や温室効果の主要な原因物質であり、我が国ではその排出規制が行われている。

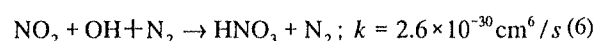
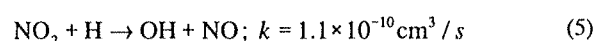
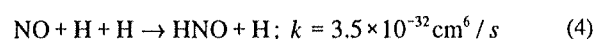
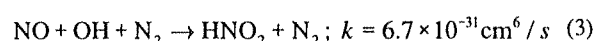
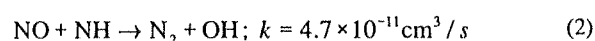
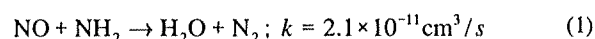
現在の NO_x の処理法は、アンモニア (NH₃) を排煙に添加して触媒反応により NO_x を N₂ に還元するアンモニア接触還元法による排煙処理が主である。しかしながら、これらの装置は大容積で、建設コストやランニングコストが高い。また我が国では NO_x 規制値をさらに強化する動向にあるが、現在の装置の脱硝率には限界があるため、(最大でも 85% 程度)、さらなる高効率脱硝方法の開発が望まれている。

最近、排煙中に NH₃ を注入し、電子ビーム照射により脱硝反応を促進する技術が注目されているが^[1]、大容量の排煙処理による消費電力の増大と脱硝生成物の後処理は避けられない。

本研究は、火力発電所や一般産業用自家発用のボイラを対象に、高効率かつ低コストの脱硝装置を開発することを目的としている。これまでの技術のように、排煙の後処理を考えると大幅なコスト低減は困難であるため、本研究ではラジカル反応を利用したボイラ内での炉内脱硝を考えることを特徴としている。

プラズマ中で NH₃ を NO ガスに混合させた時、NH₃ がプラズマ中で NH、NH₂、OH、H ラジカルに分解するた

め、NO_x の還元反応が極めて速い速度で生じる。主要な反応は以下に示す^[2]。



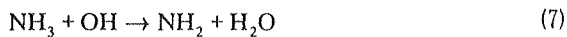
ラジカルを生成する方法としては、無声放電、パルスコロナ放電、沿面放電といった大気圧非平衡プラズマによる生成法があげられる。低温プラズマでは、ガス分子は周囲温度のままのためにほとんど放電の影響は受けず、電子のみが加速されて数 eV のエネルギーをもつ。このため、ガスを構成する分子に電子が衝突して、励起や解離、イオン化、ラジカル化を誘起する^[1]ので、ラジカル生成方法として適している。

ラジカルの生成に温度が非常に効果的であることが従来より知られている^[4]。しかし効果的なラジカル生成によって低温処理が可能となり、処理の低コスト化が可能となる。

本研究ではラジカル生成を誘電体バリア放電により行うこととした。その理由として

- 1) プラズマ中に金属露出部がないこと
- 2) 低温プラズマでありラジカル生成に適すること
- 3) 装置自身が密閉型であり、かつ絶縁体で構成され、電極の汚染がないこと
- 4) プラズマ生成のコストがそれほどかからないことなどが挙げられる。

したがって、NH₃を媒質とする誘電体バリア放電を生成し、NO_xを含む反応管に注入する方法を考えた。一方、すべてのNH₃がラジカル化することはなく相当量のNH₃が直接反応管に入るため、反応管に温度を加えることによって、式(7)、(8)の反応を促進することにより多くのNH₃がラジカル化される¹⁾。



また、ボイラーから排出されるNO_xガスは高温であることから、NO_x処理の研究は高温ガス中で行われている。

本研究はこのような背景のもとで、NH₃を含むガス中で誘電体バリア放電を発生させ、NO_xを含む反応管に注入する。その基礎実験として、反応管の加熱等は行わず室温中でのNH₃ラジカルによる脱硝実験を行ない、ラジカル発生装置とラジカル注入の有効性について基本特性を調べたので報告する。

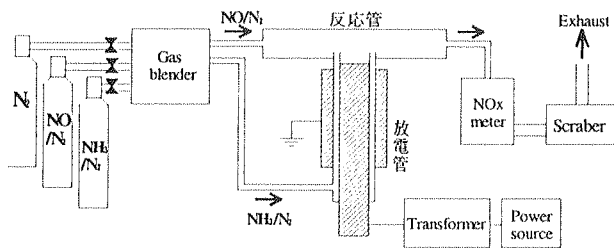


Fig.1 実験装置概略図

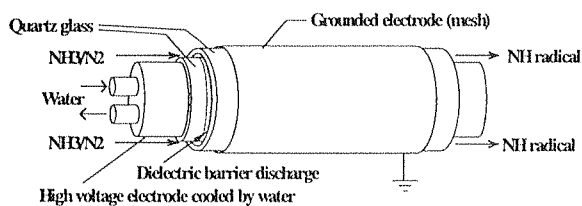


Fig.2 放電電極の概略図

2. 実験装置

実験装置の概略図を Fig.1 に示す。NO ガスを一定の流量で流した反応管に、放電管を通して NH₃ ガスをラジカル注入し、反応管の排気側で NO、NO_x (NO+NO₂)、O₂ 濃度を測定し NO の除去率を調べた。反応管からの排気は、NH₃ ガスを含んでいるためスクラバーを通して除去してから排気した。

ラジカル生成には Fig.2 に示すような放電管で誘電体バリア放電を発生し、誘電体として Fig.3 に示すギャップ 1.5 mm で外径 61mm、内径 50mm の 2 重の同軸円筒の石英ガラス管を用いた。高電圧側の内筒電極は水冷し、接地側の外筒電極にはメッシュ電極 (長さ 300mm) を用いた。

放電部には Fig.4 に示すような 1 周期 T₀=11.6 μs の正弦波のパルス電圧を一定の繰り返し周期 T₁ で印加した。T₁ の逆数を周波数に相当する繰り返し数 R_R として定義した。

NH₃ ガスの放電エネルギー特性を測定するために Fig.5 に示す I_p、V_q、V_p を測定した。I_p、V_q、V_p はそ

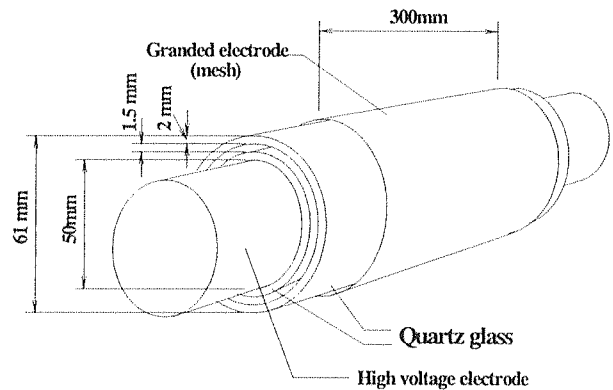


Fig.3 放電管に用いた石英ガラス管

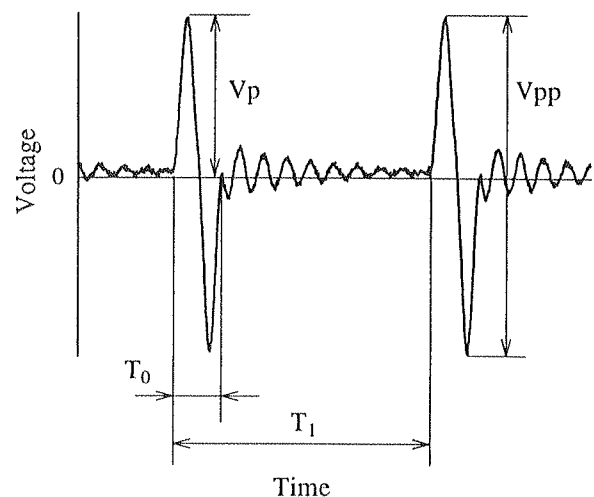


Fig.4 印加パルス電圧波形

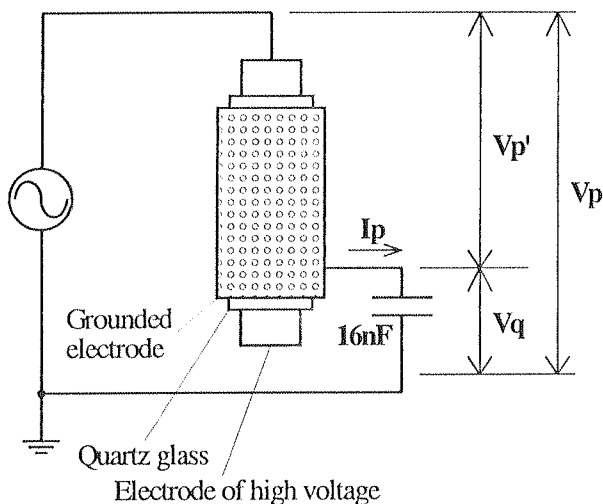


Fig.5 放電管の電氣的測定方法

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）で波形観測を行った。各種ガス濃度の測定には NOx-O₂ 測定装置（島津製作所製 NOA-7000 型）を用いた。高周波電源にはインパルス型高周波電源（ハイデン研究所製 PHF-2K-2V 型）を採用した。

3. 実験方法

実験ではプラズマ発生側の条件と、被処理物である NOx 側の条件に分けて考える必要がある。前者については、

- 1) NH₃ の濃度、流量による NO 処理量
- 2) 放電電圧、繰り返し数変化による放電電力の測定
- 3) 流量、濃度一定の同一ガスでの放電電圧、繰り返し数を変化したときの NO 処理量

を調べ、後者では

- 1) NH₃ ガスの流量、濃度を一定にし、放電電力を一定とした時、NO ガスの濃度を变化したときの NO 処理量

を調べた。

3.1 放電電力の測定

放電電力は電荷の移動量と放電電力を測定して作成したリサージュ図により求めた。測定は、NO ガスが流量 2.48 l/min、濃度 1006 ppm 一定、NH₃ ガスが流量 0.99 l/min、濃度 1060 ppm 一定で行った。

(i) 繰り返し数特性

印加電圧 V_{pp} が 22 kV、23 kV のときに、それぞれ繰り返し数を 10~20 kHz に変化した。

Table 1 実験条件

	NH ₃ ガス		NO ガス		パルス電源	
	流量 (l/min)	濃度 (ppm)	流量 (l/min)	濃度 (ppm)	電圧 V _{pp} (kV)	繰り返し数 (kHz)
印加電圧	0.99	1060	2.48	1006	21.8~27.4 18~23	15 20
繰り返し数	0.99	1060	2.48	1006	25 27.4	14~20 10~17
NH ₃ 流量	0.99 2.48	1060	2.48	1006	27.4	15
NH ₃ 濃度	0.99	212 1060	2.48	1006	27.4	15
NO 濃度	0.99	1060	2.48	201 1006	27.4	15

(ii) 印加電圧特性

繰り返し数 R_R が 10 kHz、15 kHz、20 kHz のときに、それぞれ V_{pp} を 19.3~32 kV、21.8~27.4 kV、18~23 kV に変化した。

3.2 NO 除去率の測定

NO 除去率は、次式で定義する。

$$\text{NO 除去率} \% = 100 - [\text{NO}_{\text{OUT}}] / [\text{NO}_{\text{IN}}] \quad (9)$$

ここで [NO_{IN}] はプラズマ点灯前の NO 濃度、[NO_{OUT}] はプラズマ点灯中の NO 濃度である。

プラズマ点灯中の NO の濃度はプラズマ点灯から約 10 分後の値を測定した。それぞれの变化パラメータでの実験条件は Table 1 の通りである。

(i) 印加電圧変化

ガスの流量、濃度は、NO ガスが流量 2.48 l/min、濃度 1006 ppm 一定、NH₃ ガスが流量 0.99 l/min、濃度 1060 ppm 一定のもとで行った。繰り返し数が 15、20 kHz のとき、電圧 V_{pp} を 21.8~27.4 kV、18~23 kV にそれぞれ変化した。

(ii) 繰り返し数変化

ガスの流量は、NO ガスが流量 2.48 l/min、濃度 1006 ppm 一定、NH₃ ガスが流量 0.99 l/min、濃度 1060 ppm 一定で行った。印加電圧が 25、27.4 kV のとき、繰り返し数をそれぞれ 14~20 kHz、10~17 kHz を変化した。

(iii) NH₃ ガスの流量変化

NO、NH₃ がそれぞれ濃度 1006 ppm、1060 ppm 一定、NO ガスの流量は 2.48 l/min 一定にし、NH₃ ガスの流量を 0.49~2.48 l/min に変化した。印加電圧 V_{pp} は 27.4 kV、繰り返し数は 15 kHz で一定で行った。

(iv) NH₃ ガスの濃度変化

NO ガスの濃度 1006 ppm、流量 2.48 l/min で一定にし、NH₃ ガスの流量は 0.99 l/min 一定のもとで、NH₃ ガスの濃度を 212~1060 ppm に変化した。印加電圧は 27.4 kV、繰り返し数は 15 kHz 一定で行った。

(v) NO ガス濃度変化

NO ガスの流量 2.48 l/min 一定、NH₃ ガスの濃度 1060

ppm、流量 0.99 l/min 一定のもとで NO ガスの濃度を 201 ~1006 ppm に変化させた。印加電圧は 27.4 kV、繰り返し数は 15 kHz 一定で行った。

4. 実験結果

4.1 放電の電気的特性

放電時の放電電圧波形と、移動電荷波形、および放電電流波形の測定結果を Fig.6 に示す。電流波形は放電電圧波形に比べて、キャパシタンス成分を含んでいるために 90° 位相が進んでいる。移動電荷の波形については、電荷電圧 V_q にコンデンサ容量 16 nF を乗じて求めた。放電電圧と電荷量より、Fig.7 に示すようなリサージュ図を作成した。図より放電維持電圧 V^* は 3.88kV である。また、リサージュ面積より投入された一周あたりの投入エネルギーを求めた。この図では一周あたりの投入エネルギーは 60 mJ、これに繰り返し数を乗じたものが放電電力 900 W になる。

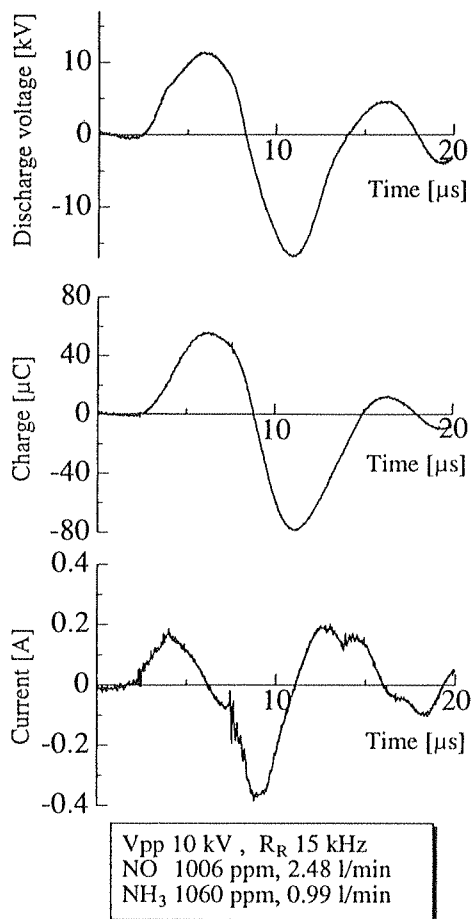


Fig.6 放電時の印加電圧波形と移動電荷波形と電流波形

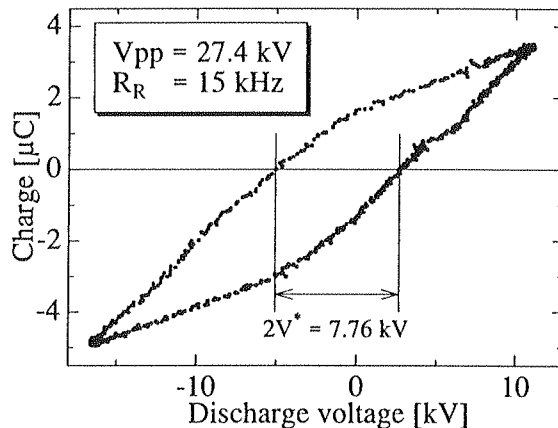
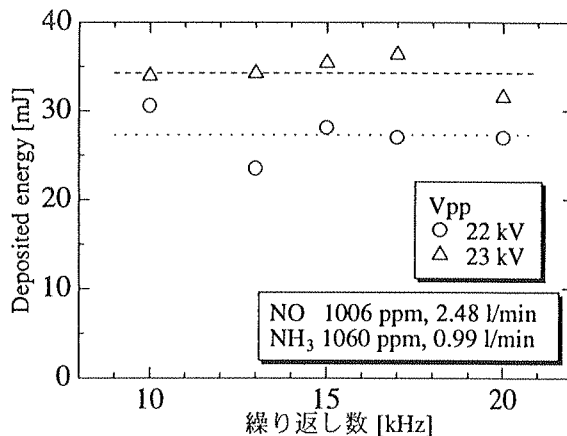
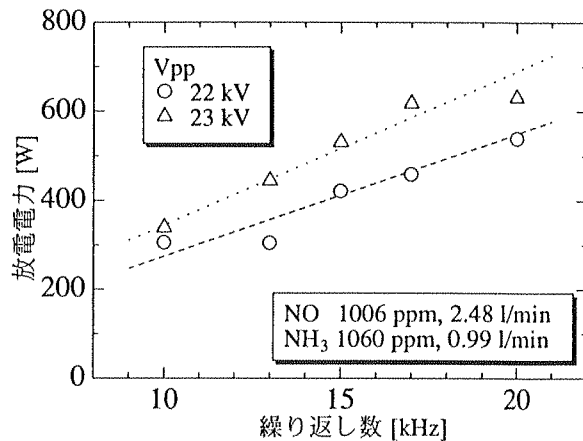


Fig.7 リサージュ図



(a) 投入エネルギー



(b) 放電電力

Fig.8 繰り返し数を変化させた時の投入エネルギーと放電電力

印加電圧を 22、23 kV 一定のもとでそれぞれ繰り返し数を変化させたときの、一周あたりの投入エネルギーの変化と、放電電力の変化を Fig.8(a), (b)にそれぞれ示す。繰り返し数を 10、15、20 kHz 一定のもとで印加電圧を変化させたときの、単位時間あたりの放電電力の変化を Fig.9 に示す。それぞれの繰り返し数で、印加電圧の増加にともなってほぼ比例して放電電力が増加しているのが見られ、繰り返し数の高いときの放電電力のほうが印加電圧に対して傾きが大きくなった。

4.2 ガス濃度・流量が NO 除去率におよぼす影響

NO 流量一定のもとで、NH₃ 流量を 0.49~2.48 l/min まで変化したときの NO 除去率の変化を Fig.10 に示す。1.99 l/min 以上の流量で除去効果はほとんど現れなかった。これは、NH₃ ガスの流量を増加させるとプラズマ装置内の NH₃ ガスの滞留時間が短くなり、脱硝に有効な NH ラジカルが生成しなくなるためと考えられる。

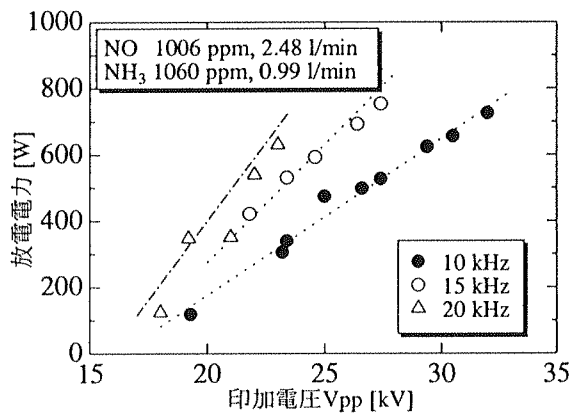


Fig.9 印加電圧を変化させた時の放電電力

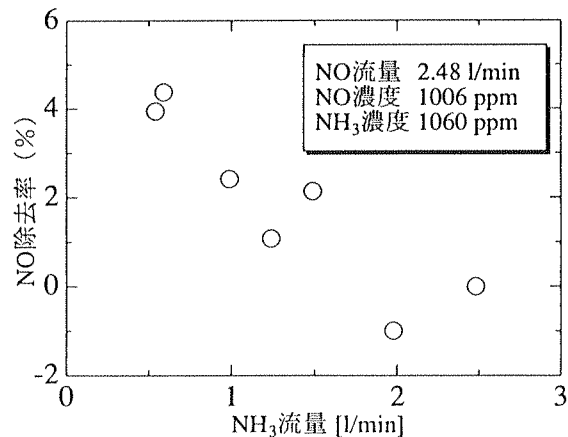


Fig.10 NH₃ 流量を変化させたときの NO 除去率

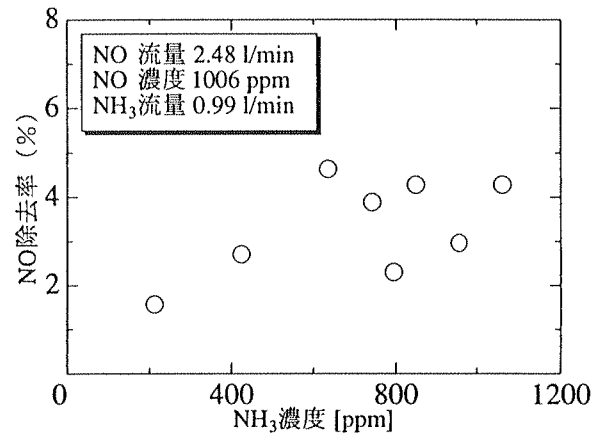


Fig.11 NH₃ 濃度を変化させたときの NO 除去率

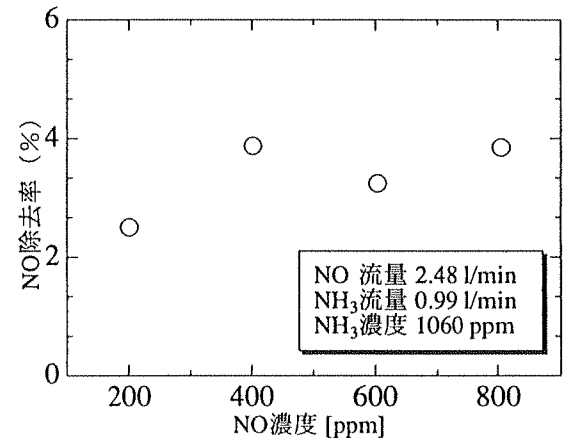


Fig.12 NO 濃度を変化させたときの NO 除去率

NO ガスと NH₃ ガスの流量一定のもとで、NH₃ の濃度を変化させたときの NO 除去率の変化を Fig.11 に示す。多少ばらつきが見られるが、NH₃ 濃度が増加するにしたがって NO 除去率が増加する傾向が見られた。これは、NH₃ 濃度の増加に従い NH ラジカルの生成濃度も増加するが、ある濃度で飽和状態になることを示していると考えられる。

Fig.12 は、NO ガスと NH₃ ガスの流量一定のもとで、NO の濃度を変化させたときの NO 除去率の変化である。NO 除去率は NO 濃度 400 ppm 以上ではあまり変化が見られなかった。これは、NH ラジカルと NO との反応が NO の濃度に依存しないことを示しており、本手法による脱硝反応は低濃度 NO 系 (例えば自動車排ガス) にも応用できることを示唆している。

ところで、NH₃ と NO の還元反応速度 $r(s^{-1})$ は次式⁽⁹⁾であらわされ、室温では NH₃ と NO の反応は起こらない。

$$r = 1.8e8 \times [X_{NH_3}] [X_{NO}] \times \exp(-112860/RT) \quad (10)$$

ここで、 $[X_{NH_3}]$ 、 $[X_{NO}]$ はそれぞれ NH_3 、 NO の mol 分率である。しかし本研究では、Fig.10~Fig.12 よりわかるように、室温における脱硝率は最大 5%程度が得られ、 NH_3 ラジカル注入の有効性が確認された。

4.3 放電特性が NO 除去率におよぼす影響

NO ガスと NH_3 ガスの流量一定のもとで、繰り返し数 15 kHz、20 kHz 一定にして、印加電圧を変化させたとき、一回あたりの放電エネルギーと NO 除去率の変化を Fig.13 に示す。図から見られるように、 NO 除去率は印加電圧の増加に伴い高くなった。また、同じ印加電圧値では繰り返し数が大きい 20 kHz のときの方が高い NO 除去率を示した。繰り返し数の大きい方が低い印加電圧で高い放電電力が得られ、高い NO 除去率が得られる。

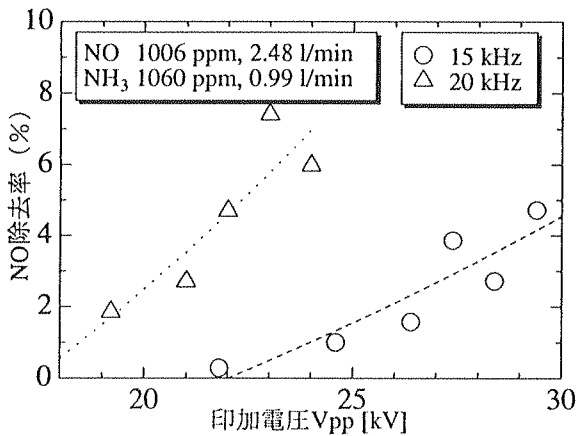


Fig.13 印加電圧を変化したときの NO 除去率

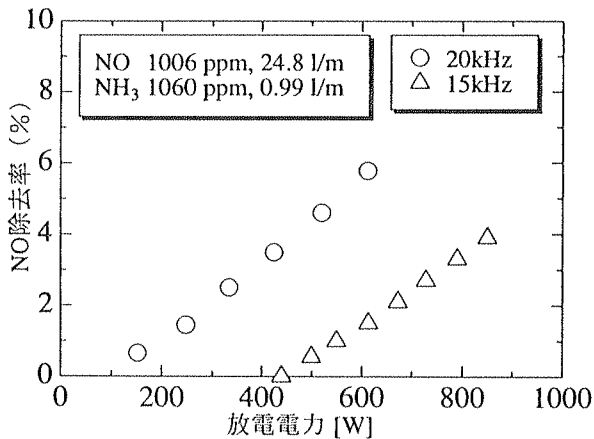


Fig.14 放電電力を変化したときの NO 除去率

放電電圧が大きくなることにより、誘電体間の放電のフィラメント本数が多くなり、一本あたりのフィラメントも大きくなることから、放電により分子に与えられるエネルギーも大きくなり、ラジカル化が促進すると考えられる。また、この図と Fig.9 より放電電力と NO 除去率の関係を Fig.14 に示す。実験では放電電力が高くなりすぎ、各繰り返し数でこれ以上印加電圧を高くすることができなかったが、更に印加電圧を増加するとラジカルが原子レベルまで分解され、 NO 除去率は減少していくと推測される。

5. まとめ

NO 除去率は、 NH_3 の流量を増加するにつれて減少し、印加電圧を増加するにつれて増加した。また、繰り返し数の変化による NO 除去率の変化はあまり見られなかった。

除去率に対する放電状態の依存性が見られたことから、ラジカル生成効率の高くなる適正な放電電力を求めることが今後重要である。

通常、反応性がほとんど無いとされる室温において、 NH_3 ラジカルにより NO_x の除去効果が認められたことから、今後、反応管を加熱してラジカルと NO_x ガスとの反応性を高めることで、より高効率の NO 除去効果が期待できる。

+++++ 参考文献 +++++

- [1] 水野：「放電による排ガス処理技術」 静電学会誌, 19(1995)289
- [2] J.S.Chang, P.C.Looy, K.Nagai, T.Yoshinaka, S.Aoki, A.Maczawa, "NOx removal by a pipe with nozzle plate electrode corona discharge system" IEEE Trans. Ind. Appl, vol.20, No.4 (1994) 856
- [3] 安井：「パルスコロナ放電による排ガス処理技術」 電気学会誌, 119,9(1999)274
- [4] Q.Zhou, S.C.Yao, A.Russell, J.Boyle, "Flue gas NOx reduction using ammonia radical injection" J. Air Waste Manage. Assoc. vol.42, No.9 (1992) 1193
- [5] J.Boyle, A.Russell, S.C.Yao, Q.Zhou, J.Ekmann, Y.Fu,M.Mathur, "Reduction of nitrogen oxides from post-combustion gases utilizing molecular radical species" Fuel, vol.72, No.10 (1993) 1419
- [6] Desoet G.G.D, "Overall reaction rate of NO and N2 formation from fuel nitrogen", 15th Symp. (Int) on Combustion, 1093 (1975)

原稿受付日

平成 11 年 11 月 22 日