

資料番号	PPT-00-41 ED-00-66
------	-----------------------

大気圧における間欠誘電体バリア放電によって 生成したアンモニアラジカルによる NO_x 処理

西田充孝, 行村 建, 神原信志 丸山敏朗

(同志社大学) (出光興産) (京都大学)

2000年8月28日

社団法人 電 気 学 会

東京都千代田区五番町6-2

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アンモニアラジカル 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)、丸山 敏朗 (京都大学)

NO_x removal using ammonia radical prepared by intermittent dielectric barrier discharge at atmospheric pressure

Mitsunori NISHIDA, Ken YUKIMURA (Doshisha University), Shinji KAMBARA (Idemitsu Kosan Co.),
Toshiro MARUYAMA (Kyoto University)

Abstract

The NO_x was removed at a temperature of 950°C by using ammonia radicals that were produced by dielectric barrier discharge with a one-cycle sinusoidal (OCS)-wave power source. The discharge was intermittently made between coaxial cylindrical electrodes with a space of 1.5 mm at an applied peak-to-peak voltage of 10-20 kV. The ammonia radicals were produced by flowing NH₃ gas diluted to 0-3 % with Ar gas at various applied voltages. The radicals were introduced to a reaction chamber, and were mixed with NO_x gas, which were diluted to 1000 ppm with N₂. The dependences of NO_x reduction on the applied voltage and the repetition rate were discussed, and the energy efficiency of NO reduction was studied for each condition. The NO_x reduction was well correlated with the discharge power. The maximum energy efficiency 13 g/kWh was obtained for 1 % NH₃ in Ar at an applied voltage of 6 kV.

キーワード：誘電体バリア放電、NO_x 処理、アンモニアラジカル
Keywords: Dielectric barrier discharge, NO_x removal, ammonia 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。規制はさらに強化される動向にあり、一層の高効率脱硝方法の開発が望まれている。

脱硝については、これまで多くの研究が行われ、その反応メカニズムも解明されつつある。アンモニアを含むプラズマを利用した脱硝反応において、NH₂ や NH₃、OH、H などのラジカル (反応中間体) が重要な役割を果たしていることは良く知られている[1]。NO_x を分解して OH ラジカルを生成したときに、NH₃ は OH ラジカルとの反応により主に NH₂、NH、N に分解される。

プラズマにより NH、NH₂ ラジカルを生成することで、NO_x が分解されて OH ラジカルを生成し、OH との熱反応によりさらに NH、NH₂ ラジカルが生成され、連鎖的な反応が発生して NO_x を高効率で除去される。

従来の実験室系でのプラズマ/熱併用型脱硝のほとんどは NO_x に NH₃ を混合したものをプラズマ化している[2][3]。しかし、実用機における NH₃ と NO_x ガスの混合ガスのプラズマ化については放電体積が大きくなるという問題を生じる。したがって、放電部と処理室を分けて

プラズマの発生をコンパクト化し、生じたラジカルを処理室へ輸送するほうが現実的な処置と考えられる。ラジカルを生成する方法としては、誘電体バリア放電 (無声放電)、パルスコロナ放電、沿面放電などの大気圧非平衡プラズマによる生成法があげられる[4]。大気圧における処理の利点は、真空排気系が不要なことで装置コストの低減が図れること、粒子数が多いため効率の良いラジカル生成が期待される。本研究では誘電体バリア放電形式を用い、かつラジカル剤のみをプラズマ化し、生成されたラジカルを NO_x が流れている処理容器へと導く方式を採用した。誘電体バリア放電は絶縁体を介在するプラズマであり、絶縁体をラジカル剤および NO_x に対して反応が起こらない材料を選択すればプラズマ装置の寿命は半永久的となり、他の方法と比べて有利と考えられる。

ここでは、大規模な排ガス処理を行なうための高効率な脱硝ラジカルインジェクター装置を開発することを目的とし、その基本的な特性を研究した。まず、NH₃ をラジカル剤として用い、それを含むガス中で誘電体バリア放電を発生させ、NO を含む模擬ガスに注入して脱硝実験を行った。

2. 実験方法

2-1 実験装置

実験装置の概略図を Figure 1 に示す。NO ガス濃度は N_2 希釈で 1000 ppm、 NH_3 ガス濃度は Ar 希釈で 3% とした。これらのガスと純 Ar ガス、純 N_2 ガスをガスブレンダーにより混合し、NO ガス、 NH_3 ガスの流量、濃度をそれぞれ調整した。調整された NO ガスは反応管側に流し、 NH_3 ガスは放電管(ラジカルインジェクター)を通してラジカル化して反応管内に注入した。ここで加熱式反

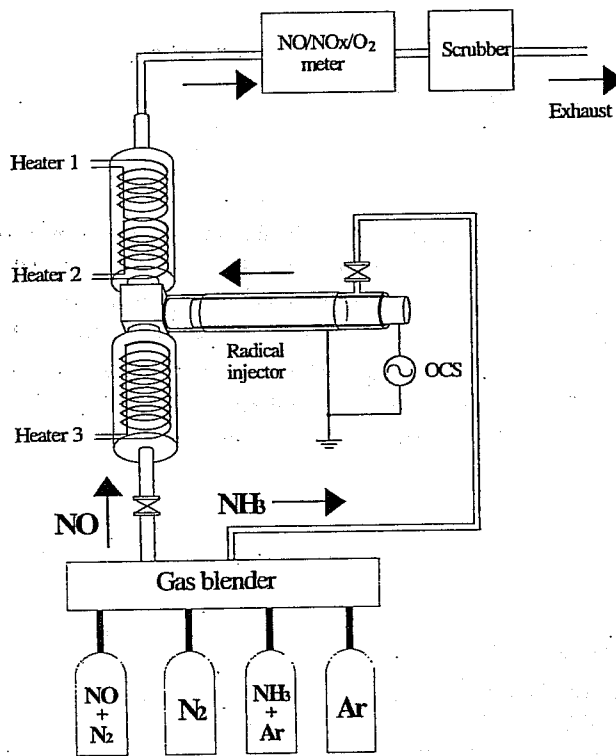


図 1. 実験装置概略図

Figure 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

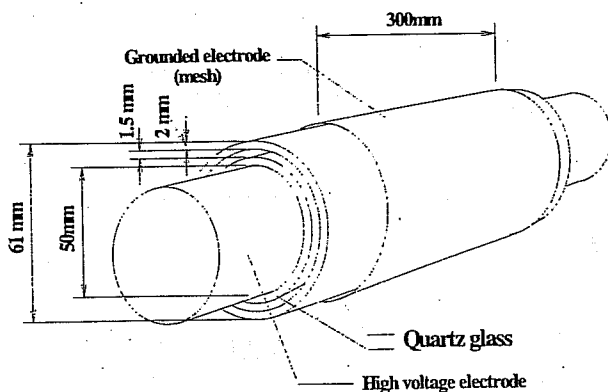


図 2. ラジカルインジェクターのスケール
Figure 2 Scale of radical injector.

応管は直径 50 mm、長さ 1300 mm である。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_x-O_2 測定装置(島津製作所製 NOA-7000 型)により測定することで NO の除去率を求めた。NOx 計では NO、NOx ($NO+NO_2$)、 O_2 濃度を測定した。反応管からの排気ガス中に含まれる NH_3 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。また、実際のボイラー内の環境に近づけるため、反応管を約 600 °C に加熱した。

2-2 ラジカルインジェクター

ラジカルインジェクター(ラジカル生成装置)として Figure 2 に示すような放電管を用いた。電極は同軸型であり、用いた誘電体(絶縁体)は同心円状で、外径 61 mm(厚さ 2 mm)の外筒と内径 50 mm(厚さ 2 mm)の内筒からなっている。ギャップ長は 1.5 mm であり、その間に誘電体バリア放電を発生させた。外筒の外側には鉄製のメッシュ電極、内筒の内側には直径 50 mm の SUS304 製の円筒電極を内筒の内側に密着させて設置した。内筒電極に高電圧パルスを印加し、メッシュ状の外筒電極(長さ 300 mm)を接地した。高周波電源には正弦波 2 波からなるインパルス型高周波電源(ハイデン研究所製 PHF-2K-2V 型)を用い、Figure 3 に示すような正弦波のパルス電圧(1 周期 $T_0=10 \mu s$)を一定の繰り返し周期 T_1 で印加した。本電源を OCS(One-Cycle Sinusoidal)電源と称する。 T_1 の逆数は周波数に相当する繰り返し数 R_r として定義した。また、印加電圧の値は、正弦波パルス電圧の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

NH_3 ガスの放電エネルギーを測定するための測定回路を Figure 4 に示す。図中の 16 nF のキャパシタは移動電荷量測定のためのものである。放電電流 I_p 、放電部分

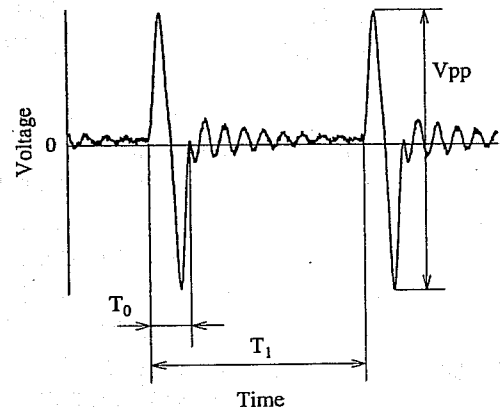


図 3. OCS 電源の電圧波形

Figure 3 Waveform of voltage supplied from OCS power source.

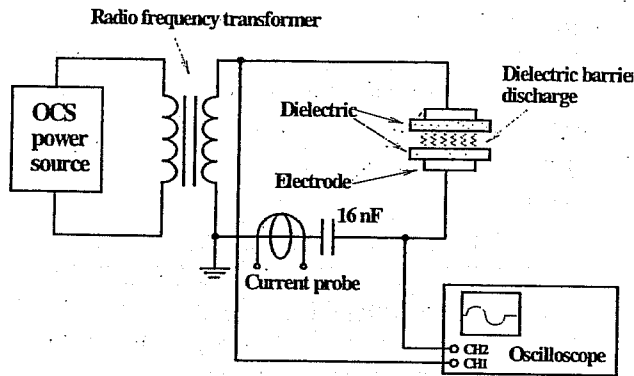


図 4. 電気的特性測定回路

Figure 4 Circuit for measurement of electric characteristic.

部分にかかる電圧 V_D を測定し、キャパシタの両端電圧、移動電荷による電圧 V_C を測定した。 I_p 、 V_C 、 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-5100）、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 TDS654C 型）で波形観測を行った。

一般に、一回の放電による投入されるエネルギー ΔE は、式(1)により印加電圧と一回の誘電体バリア放電の発生による電荷の変分 Δq から求められる。

$$\Delta E = 2V^* \Delta q \quad (1)$$

ここで、 V^* は放電維持電圧を示す。1 周期あたりの放電エネルギーは印加電圧 V と電荷測定用キャパシタによって求めた 1 周期あたりにパネルを流れる電荷量 q より Figure 5 に示されるような V-Q Lissajous 図を作成して、その面積から求めた[5]。この放電エネルギーに周波数

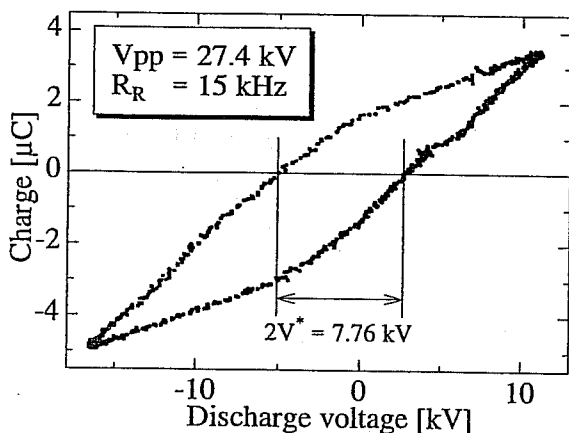


図 5. V-Q リサージュ図

Figure 5 Lissajous figure for OCS source.

表 1. 実験条件

Table 1 Experimental conditions.

		注入ガス特性		
		印加電圧変化	繰り返し数変化	NH ₃ 濃度変化
N ₂ 希釈NO	流量(l/min)	1.5	1.5	2
	濃度(ppm)	1000	1000	1000
Ar希釈NH ₃	流量(l/min)	0.5	0.5	0.5
	濃度(%)	1	1	0~3
電源条件	印加電圧(kV)	5~20	10	6, 10
	繰り返し数(kHz)	10	5~50	10
	パルス幅(μs)	10	10	10
反応管温度(°C)		600	600	600
測定内容		放電電力 NO除去率	放電電力 NO除去率	放電電力 NO除去率

を乗じて投入電力を算出した。

3. 実験条件

実験条件の一覧を表 1 に示す。

実験はラジカルインジェクター側の注入ガスに対する電気的条件と、注入ガスである NH₃ ガスの濃度を变化して NO_x 除去特性を調べた。

印加電圧を变化させた実験では、NO は N₂ 希釈で 1000 ppm のものを 1.5 l/min で流し、NH₃ は Ar 希釈 1 % のものを 0.5 l/min で流した。繰り返し数は 10 kHz、反応部の温度は約 600 °C に保ち、印加電圧を 5~20 kV に变化させた。このときの、パルス正弦波電圧 1 周期あたりにプラズマに投入されるエネルギー、放電電力と NO 除去率、O₂ 濃度を測定した。

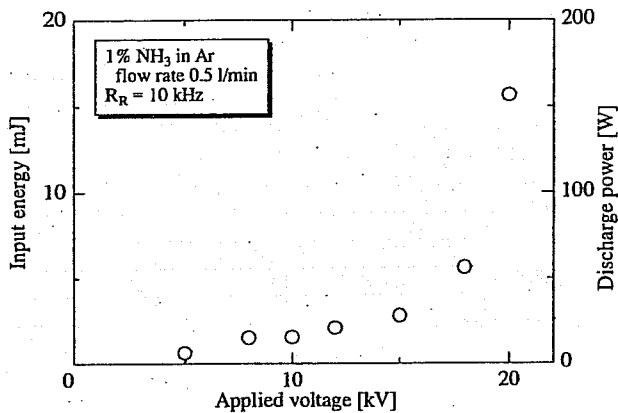
電源電圧の繰り返し数を变化させた実験では、V_{pp} が 10 kV、パルス正弦波電圧の周期 10 μs のもとの繰り返し数を 5~50 kHz に变化させてデューティ比を 5~50 % に变化させた。このときの各繰り返し数での放電電力、NO 除去率を測定した。このとき、NO は N₂ 希釈で濃度 1000 ppm のものを 1.5 l/min で流し、NH₃ は Ar 希釈で濃度 1 % のものを 0.5 l/min で流した。

NH₃ 濃度を变化させた実験では、反応管に流す NO ガスを N₂ 希釈 1000 ppm で流量 2 l/min、NH₃ は Ar 希釈のものを 0.5 l/min で濃度を 0~3 % に变化し、電圧 V_{pp} = 6、10 kV、繰り返し数 10 kHz で印加し、放電電力、NO 除去率をそれぞれについて測定した。

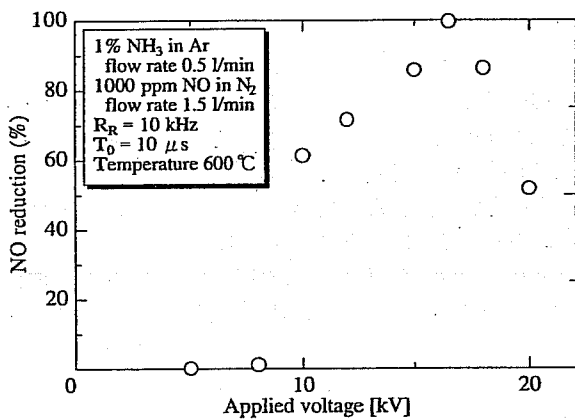
4. 結果と考察

4-1 印加電圧依存性

Figure 6(a)に一回のパルス正弦波あたりに投入されるエネルギーと放電電力を印加電圧 V_{pp} に対して示す。印加電圧 15 kV までは放電電力は直線的に上昇し約 30 W になるが、それ以上の印加電圧では急激に上昇している。誘電体を介在していることから、放電ギャップ間にかかる電圧は印加電圧に関わらず一定となるため、印加電圧の増加に伴う放電電力の増加は放電回数によるものと考えられる。



(a) Discharge power and input energy for one period



(b) NO reduction

図 6. 印加電圧電圧 V_{pp} に対するパルス 1 周期あたりの投入エネルギー、放電電力と NO 除去率

Figure 6 NO reduction, discharge power and input energy for one period as a function of applied voltage V_{pp} .

Figure 6(b)に印加電圧 V_{pp} に対しての NO 除去率を示す。NO は印加電圧 8 kV 以上で分解されはじめ、16.5 kV をピークとしてそれ以上の電圧では減少した。これは、(a)の印加電圧に対する放電電力の増加に対応しており、放電電力にともない NO 除去率は大きくなるが約 45 W でピークをもち、それ以上の放電電力では除去率が減少する。これは、エネルギーが大きすぎると NH₃ の分解が進み、NO 除去に有効な NH、NH₂ といったラジカルが減少するためと考えられる。

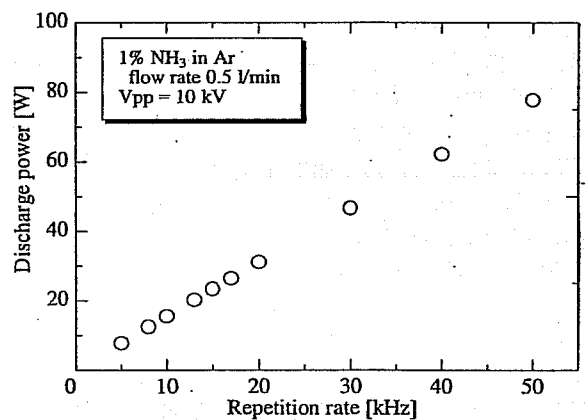
4-2 繰り返し数依存性

Figure 7(a)にパルス正弦波電圧の繰り返し数に対する放電電力を示す。パルス正弦波の 1 周期は 10 μs と一定のため、1 周期あたりにプラズマに投入されるエネルギーは一定で、放電電力は単純に繰り返し数の増加に比

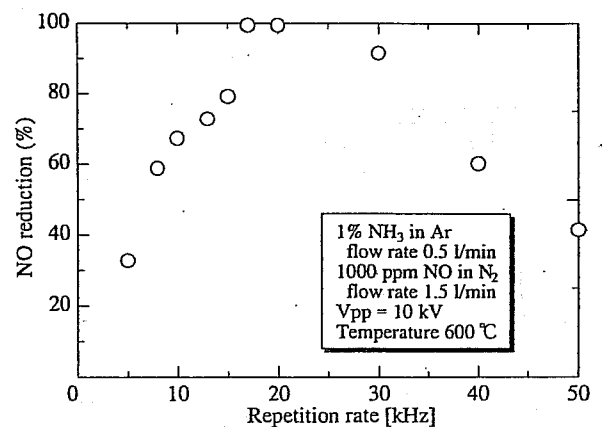
例して増加する。Figure 7(b)に繰り返し数に対する NO 除去率を示す。繰り返し数 17 kHz までは繰り返し数が増加するにつれて NO 除去率も増加するが、17~20 kHz で除去率は 100 % に達し、それをピークとして、それ以上繰り返し数の増加に対して NO 除去率は減少する。印加電圧と繰り返し数のそれぞれの変化による NO 除去率の変化を Figure 8 に放電電力変化に対して示す。これから、印加電圧に対する NO 除去率の変化と繰り返し数に対する NO 除去率の変化は、ともに放電電力に対して相似した傾向を示している。放電電力は、印加電圧変化においても繰り返し数変化においても、放電回数の増加により大きくなることから、誘電体バリア放電の放電回数がラジカル生成に強く影響していると推測される。

4-3 NH₃ 濃度依存性

Figure 9(a)に Ar ガス中の NH₃ 濃度に対するパルス正



(a) Discharge power



(b) NO reduction

図 7. パルス正弦波電圧の繰り返し数に対する放電電力と NO 除去率

Figure 7 Discharge power and NO reduction as a function of repetition rate.

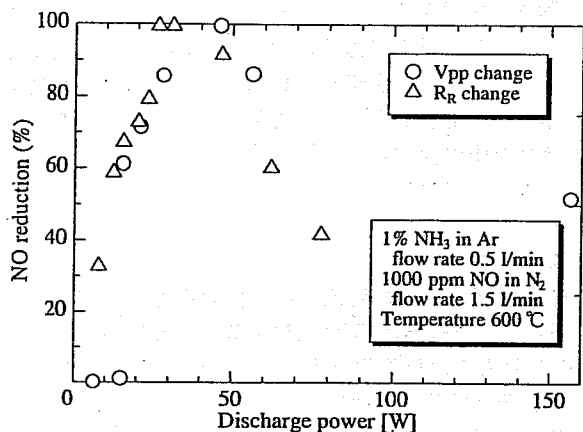
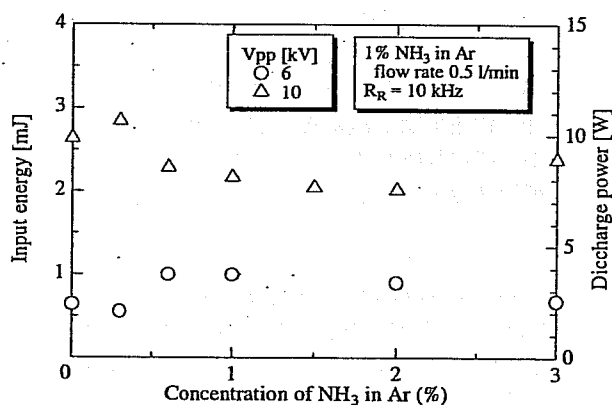
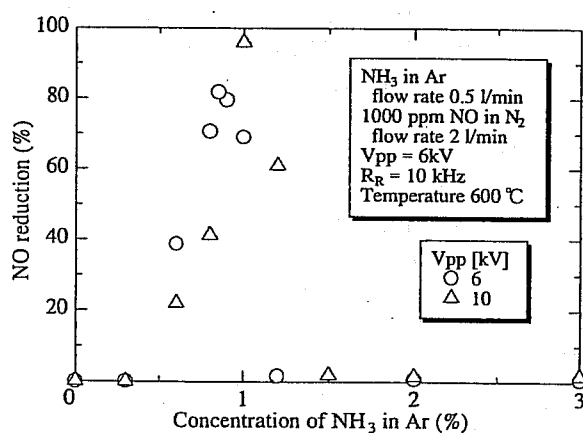


図 8. 放電電力に対する NO 除去率

Figure 8 NO reduction as a function of discharge power.



(a) Discharge power and input energy for one period.



(b) NO reduction

図 9. NH_3 濃度に対する 1 周期あたりの投入エネルギー、放電電力と NO 除去率

Figure 9 NO reduction, discharge power and input energy for one period as a function of the concentration of NH_3 in Ar.

弦波 1 周期あたりの投入エネルギーと放電電力を示す。これから NH_3 濃度に関わらず投入エネルギー、放電電力はほぼ一定であった。(b)に印加電圧 6, 10 kV それぞれでの、Ar ガス中の NH_3 濃度に対する NO 除去率を示す。印加電圧 10 kV では濃度を上昇するにつれて 0.5 % から除去率が急激に高くなって 1 % で最大となり、それ以上の濃度ではほとんど除去されなくなる。それより低い 6 kV で電圧を印加したときは、0.9 % で除去率はピークを持った。

4.4 NO 除去の各特性でのエネルギー効率

放電積算電力あたりで除去される NO 量を印加電圧と繰り返し数に対してそれぞれ Figure 10, 11 に示す。印加電圧の変化に対しては最大の除去率を示す印加電圧付近で NO 除去のエネルギー効率は大きくなる。すなわち、 NH_3 濃度 1 % のとき 12 kV で最大約 6 g/kWh であった。

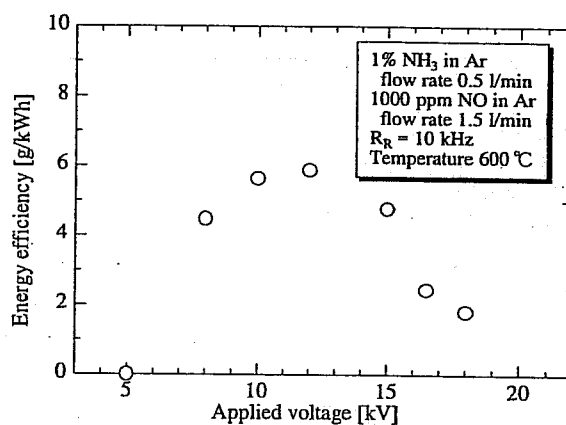


図 10. 印加電圧に対する NO 除去のエネルギー効率

Figure 10 Energy efficiency of NO reduction as a function of the applied voltage.

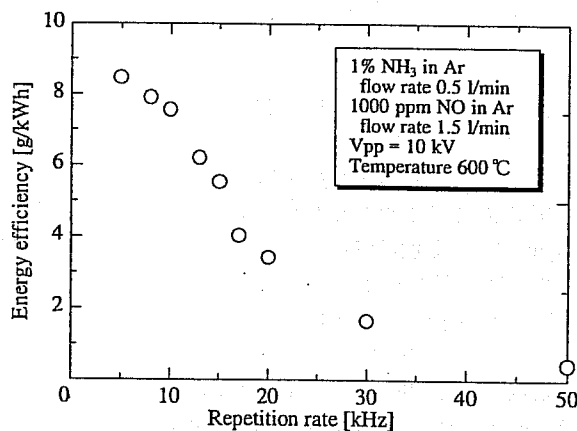


図 11. 繰り返し数に対する NO 除去のエネルギー効率

Figure 11 Energy efficiency of NO reduction as a function of repetition rate.

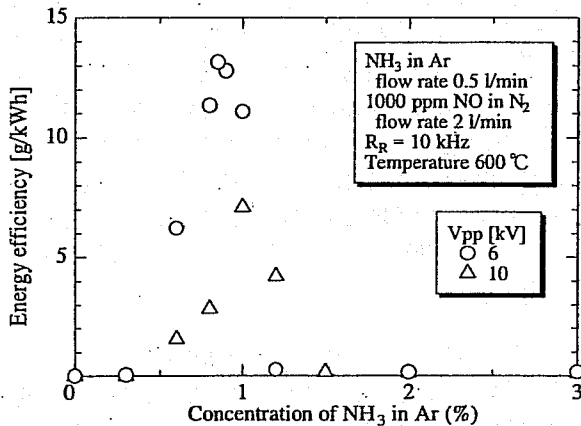


図 12. NH_3 濃度に対する NO 除去のエネルギー効率
 Figure 12 Energy efficiency of NO reduction as a function of the concentration of NH_3 in Ar.

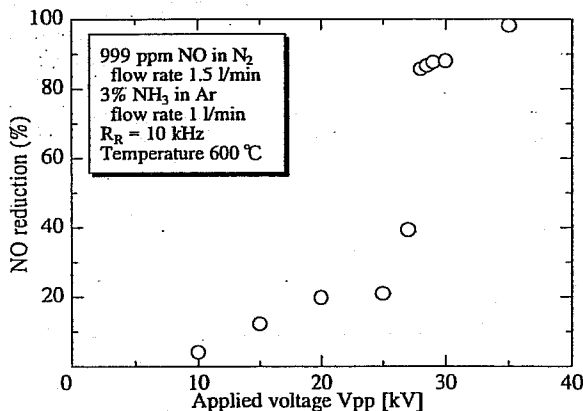


図 13. 印加電圧 V_{pp} に対する NO 除去率
 Figure 13 NO reduction as a function of applied voltage V_{pp} (3% NH_3 in Ar).

また、繰り返し数の変化に対しては、繰り返し数増加とともに NO 除去効率は低くなっている。この結果から間欠のパルス正弦波をもちいることで、より低エネルギーで効率よくラジカルが生成されることが推測される。Figure 12 に印加電圧 6、10 kV それぞれでの NH_3 濃度に対する NO 除去のエネルギー効率を示す。印加電圧が 6 kV のときのほうが 10 kV の時よりもエネルギー効率は高く、 NH_3 濃度 0.9 % のときに最大の 13 g/kWh であった。

これまでに NH_3 濃度 3 % のときの電圧変化では 25~30 kV あたりで高い除去がされると報告した[6]。Figure 13 に NH_3 濃度 3 % のときの印加電圧に対する NO 除去率を示す。印加電圧 30 kV のときに除去率は約 90 % になり、この時の NO 除去効率は約 0.2 g/kWh であった。今回 NH_3 濃度 1 % において 10 kV で同程度の除去率が得られ、NO

除去効率は 7.2 g/kWh と NH_3 濃度 3 % のときよりも高かった。これはラジカルの生成効率が濃度と電力に強く依存していることを示している。このことから更に低いエネルギーでラジカル生成に最適なエネルギーの電子をプラズマ中に生成することで、高効率の除去ができる可能性が考えられる。

5. まとめ

Ar 希釈 NH_3 を誘電体バリア放電によってラジカル化して NO を含む模擬ガスに注入し、NO の処理を行い、NO 除去率の放電電力依存性と NH_3 濃度依存性を検討した。その結果以下の結論を得た。

- (1) NO 除去率は放電電力に対してピーク値をもち、印加電圧、繰り返し数は放電電力に対して相似した関係を示す。
- (2) 印加電圧の変化に対しては最大の除去率を示す印加電圧付近で NO 除去のエネルギー効率は大きくなる。繰り返し数の変化に対しては、エネルギー効率は繰り返し数増加とともに小さくなる。
- (3) NH_3 濃度の変化に対しては、本研究の 6、10 kV の印加電圧では NH_3 濃度 1 % 付近でも最も最適を持つ。印加電圧が 10 kV よりも 6 kV のほうが、より低濃度で分解でき、エネルギー効率も大きい。

+--+--+--+--+ 引用文献 +--+--+--+--+

- [1] J.S.Chang 「大気汚染物質の環境対策技術技術の現状と課題」応用物理, 第 69 巻, 第 3 号, 268(2000)
- [2] T.Ohkubo, S.Kanazawa, Y.Nomoto, J-S.Chang, T.Adachi, "NOx removal by a pipe with nozzle-plate electrode corona discharge", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 30, No. 4, July/August 856(1994).
- [3] K.Chess, S-C.Yao, A.Russell, H-L.Hsu, "Plasma versus thermal effect in flue gas NOx reduction using ammonia radical injection" J.Air & Waste Manage. Assoc. 45,627(1995)
- [4] 小田哲治「放電による大気環境改善技術」静電気学会誌,19,4(1995) 283
- [5] 藤, 竹村, 「無声放電およびその応用に関する研究」電気試験所研究報告, 第 698 号(1969)
- [6] 西田, 行村, 神原, 丸山, 「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 NH_3 ラジカルによる NOx 処理」電気学会パルスパワー研究会資料, 資料番号 PP-00-28(2000)

原稿受付日

平成 12 年 7 月 31 日