

誘電体バリア放電を用いたラジカルインジェクション脱硝装置の開発

Development of the Radical Injection De-NO_x Reactor by Dielectric Barrier Discharge

燃-正 * 神原 信志(出光興産)

長尾 一聖(同志社大工)

西田 充孝(同志社大)

行村 建(同志社大)

丸山 敏郎(京都大)

Shinji Kambara*, Issei Nagao**, Mitsunori Nishada**, Ken Yukimura **, and Toshiro Maruyama ***

* Coal Research Lab., Idemitsu Kosan Co.,LTD, Sodegaura, Chiba 299-0267, Japan

**Department of Electrical Engineering, Doshisha University, Kyotanabe, Kyoto 610-0321, Japan

*** Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Sakyo-Ku, Kyoto 606-8501, Japan

1. はじめに

大気汚染物質である窒素酸化物は、その排出規制により、我が国の排出量の低さは世界のトップレベルにある。しかしながら、より一層の環境負荷低減をすべく 2010 年 Three Ten (NO_x ≤10ppm, SO_x ≤10ppm, 煤塵 ≤10mg/m³N) 達成が目標とされている。また、同時に我が国は途上国のみならず NO_x 対策の遅れている欧米への技術供与も考えるべきである。すなわち、従来の脱硝方法に比較して、高効率かつ経済的なメリットのある脱硝装置の開発が望まれている。

本研究は、石炭燃焼プロセスにおける高効率脱硝装置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装置の開発を行っている。脱硝に有効なラジカルをプラズマを利用して生成させ、それを燃焼プロセスに吹き込むことにより脱硝を行うものである。

プラズマを利用した脱硝研究は多いが、それらのほとんどは、NO_x を含む排ガスをプラズマ中に通過させ処理するものである [1][2]。しかし、この方法では実用化の際、装置の大型化、過大な電力消費は避けられない。本研究では、脱硝に有効なラジカルの生成にのみプラズマを利用するので、単純で小型の経済性ある実用装置を開発できるものと考えている。

大気圧で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) [3][4]、パルスコロナ放電 [3][5]、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。しかし、誘電体バリア放電以外の方法では金属電極が排ガスにさらされるため、装置劣化という問題がある。これに対し誘電体バリア放電は絶縁体を介するプラズマであるため、耐性の高い絶縁材料を選択すれば、プラズマ脱硝装置の寿命は非常に長く、他の方法と比べて有利と考えられる。

本報告では、ラジカル吹き込みによる脱硝装置開発の第一段階として、ラジカルインジェクターの試作と基本性能について実験結果を報告する。

2. 実験方法

実験装置の概略図を Fig.1 に示す。模擬ガスとして 1000ppm-NO (N₂ balance)、ラジカル剤として 3%-NH₃ (Ar balance)、希釈ガスとして Ar のボンベガスを用意し、ブレンダーで各々の流量を調節することで様々な濃度条件を設定できる。

調整された NO はプリヒーターを通り反応室に流れこむ。一方、NH₃ は放電管(ラジカルインジェクター)を通過して反応室に注入される。反応室で反応したガスはポストヒーターを通過した後、排気される。排気ガスは NO/NO₂/N₂O/O₂ 測定装置によりガス組成が調べられた。

プリ・ポストヒーターでは、温度を最高 1000℃に設定できる。しかし、反応室は光学的測定のため加熱されていない。プリ・ポストヒーターを 950℃に設定した時、反応室の温度は 600℃である。

ラジカルインジェクターの構造を Fig.2 に示す。石英製の二重円筒管であり、中心部に高電圧電極を配置し、石英外周に接地電極を配置した。ギャップ長は 1.5 mm とした。

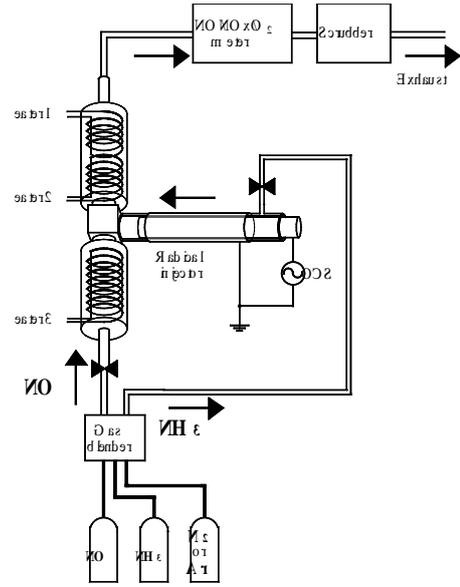


Fig.1 実験装置概略図

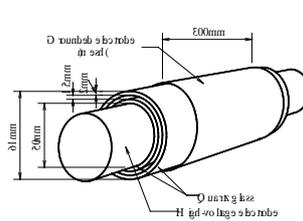


Fig.2 ラジカルインジェクターのスケール

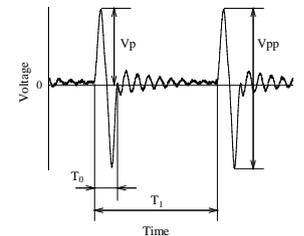


Fig.3 OCS 電源の電圧波形

高周波高圧電源として、正弦波 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 にその電源波形を示す。T₀=10 μs を一定の繰り返し周期 T₁ で印加する。本電源を OCS(One-Cycle Sinusoidal)電源と称する。T₁ 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。

プラズマ放電エネルギーを測定するためラジカルインジェクターと直列に 16 nF のキャパシタを接続し、放電電流 I_p、放電部分部分にかかる電圧 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。

3. 実験結果

3. 1 反応温度に対する NO 除去率

Fig.4 に NO 除去率を反応温度に対して示す。反応温度はラジカル混合部分の前後をヒーターで 600 から 950℃に加熱することにより、ラジカル混合部分を 350 から 600℃まで加熱し変化させた。この実験条件のもとでラジカルを注入した時、NO は

500 °Cを超えたあたりから分解されはじめ、約 600 °Cにおいて完全に分解した。ここでラジカル混合部分前後の NO ガスを流す反応管のヒーター温度は 600 から 950 °Cに設定した。プラズマを用いない NO と NH₃ の熱反応による分解では、950 °C以上において NH₃ は分解されはじめ、NO と NH₃ の熱分解ではガス温度 950 から 1000 °Cで NH₂ が生成され、NO の還元反応が生じることが知られている。今回の実験では 600 °Cと比較的低温での除去が可能であった。ラジカルインジェクターを放電していない状態では全く除去されておらず、この NO 除去はプラズマによるラジカル生成の影響と考えられる。この結果から、ラジカルインジェクターにより NH₃ がラジカル化し、低温での処理が可能になることがわかった。したがって、以下の一連の実験では反応部分温度は約 600 °C一定にして行った。

3. 2 放電電力に対する NO 除去率

印加電圧 V_{pp}、繰り返し数 R_R を変化して測定した放電電力に対する NO 除去率を Fig.5 に示す。このグラフより V_{pp}、R_R を変化させた時の NO 除去率は放電電力によって決まることがわかる。V_{pp}、R_R どちらも約 40 W 付近で最大値を示し、以後減少した。これより投入電力が少ない時は、NH₃ が十分分解されず、投入電力が大きい時は NO 除去に有効な NH₂、NH から N と H まで解離されたものと考えられる。

3. 3 NH₃ 濃度に対する NO 除去率

Fig.6、7 に印加電圧 4、8、12 kV 一定のもとでの NO 除去率とエネルギー効率をそれぞれ NH₃ 濃度に対して示す。各印加電圧において、NO 除去率とエネルギー効率の NH₃ 濃度依存性は非常に強く、NO 除去率とエネルギー効率が最大となる NH₃ 濃度の最適値が存在する。この最適な NH₃ 濃度と、そこで得られる最大の NO 除去率は印加電圧の低下とともに低下するが、エネルギー効率は増加する。すなわち、低い印加電圧ほど高いエネルギー効率が得られることがわかる。その機構はつぎのように考えられる。NH₃ 分子から NO 除去に有効な NH、NH₂ ラジカルを生成する電子エネルギーは小さいと思われる。一方、Ar 中に少量の不純物が混ざると、放電状態は強く影響を受け、その不純物の濃度が低くなれば電子エネルギー分布が低エネルギー側にシフトすることが予測される[6]。したがって、NH₃ 濃度が低くなって、プラズマ中の電子エネルギー分布が低くなるほど、低い印加電圧で効率のよい除去が可能になると考えられる。

4. まとめ

誘電体バリア放電を用いて Ar 希釈の NH₃ をラジカル化し、NO_x を含む反応管に注入することにより NO を除去することができ、放電を起こさない場合より低温度で NO を除去することが達成できた。NO 除去率は印加電圧、繰り返し数によらず放電電力で決まる。また NO 除去率、除去効率には印加電圧に対して最適な NH₃ 濃度が存在し、低濃度で低電圧のとき高いエネルギー効率を得ることができた。今後、さらに低濃度の NH₃ を用いての高効率の NO 除去が期待される。

+++++ 引用文献 +++++

[1] 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. Appl., 1994, 30, 4, pp.856-861.
 [2] K. Chess, S-C. Yao, A. Russell, H-L. Hsu, "Plasma versus Thermal Effects in Flue Gas NO_x Reduction Using Ammonia Radical Injection", J. Air & Waste Manage. Assoc., 1995, 45, pp.627-632.
 [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 N₂", Pulsed IEEE Trans. Plasma Sci., 1995, 23, pp.679-687.

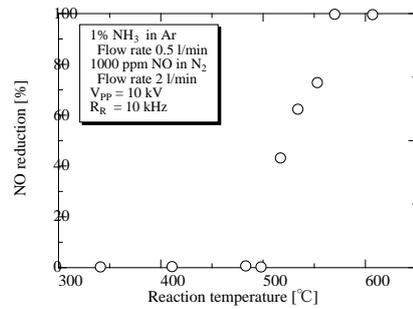


Fig.4 反応温度に対する NO 除去率

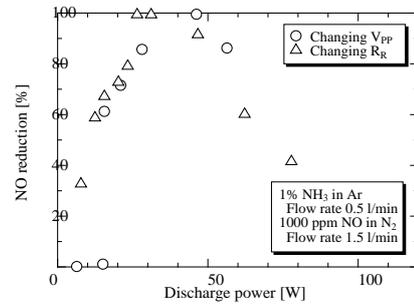


Fig.5 V_{pp}、R_R を変化した時の放電電力に対する NO 除去率

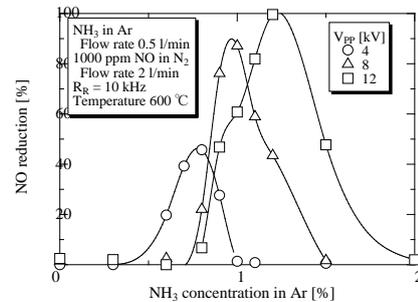


Fig.6 V_{pp} = 4, 8, 12 kV での NH₃/Ar の濃度に対する NO 除去率

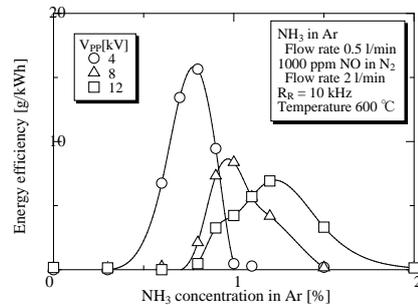


Fig.7 V_{pp} = 4, 8, 12 kV での NH₃/Ar の濃度に対する NO 除去効率

[4] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G E. Vogtlin, and P. H. Wallman, "Comparison of Electrical Discharge Techniques for Nonthermal Plasma Processing of IEEE Trans. Plasma Sci., 1995, 23, pp.679-687.
 [5] J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona Discharge Processes", IEEE Trans. Plasma Sci., 1991, 19, pp.1152-1166.
 [6] 後田 澄夫, 梶田 省吾, 近藤 芳孝, 「He、Ar、N₂-NH₃ 混合気体の電子付着係数の Boltzmann 方程式解析」電気学会放電研究会資料, 1984, ED-84-31, pp.69-76

謝辞 本研究は石炭利用次世代技術開発調査高度排煙処理技術開発として、NEDO/CCUJ より委託されたものである。