

PST-02-25~42

# 電気学会研究会資料

The Papers of Technical Meeting on  
Plasma Science and Technology, IEE Japan

プラズマ研究会

PST-02-25~42

2002年4月26日

解国工学

社団法人 電気学会

The Institute of Electrical Engineers of Japan

東京都千代田区五番町 6-2



# 1 サイクル正弦高周波パルスにより生成したアンモニアラジカル インジェクション NO<sub>x</sub> 処理における酸素の効果

山本 極・長尾一聖・行村 建(同志社大)  
神原信志(出光興産)  
丸山敏朗(京都大)

Effect of oxygen on for ammonia radical injection De-NO<sub>x</sub> using  
one-cycle sinusoidal high frequency power source

Kiwamu Yamamoto, Issei Nagao, Ken Yukimura (Doshisha University)  
Shinji Kambara (Idemitsu Kosan Co.,LTD)  
Toshiro Maruyama (Kyoto University)

## Abstract

NO in N<sub>2</sub> gas was removed by injecting ammonia radicals, which were externally generated by flowing the NH<sub>3</sub> gas diluted with Ar gas through dielectric barrier discharge with a one-cycle sinusoidal-wave power source. The discharge was intermittently formed between coaxial cylindrical electrodes with a space of 1.5 mm at an applied peak-to-peak voltage of 3-25 kV. The generated radicals were introduced in a reaction chamber and mixed with NO gas, which was diluted with N<sub>2</sub>. The NO gas contained 2-5.6 % oxygen, and the effect of oxygen on De-NO<sub>x</sub> was discussed. The reaction temperature for De-NO<sub>x</sub> was lowered by the efficient production of OH radicals with oxygen, but excess oxygen newly generated NO<sub>x</sub>. Thus, the appropriate concentration of oxygen gas promoted the De-NO<sub>x</sub>, but excess oxygen hindered De-NO<sub>x</sub> by newly generating NO. The NO<sub>x</sub> reduction decreased at a large applied voltage due to making NH radicals through NH<sub>2</sub> radicals by oxygen atoms.

**Keywords :** De-NO<sub>x</sub>, Dielectric barrier discharge, Ammonia radical

## 1. はじめに

窒素酸化物の処理法には直接NO<sub>x</sub>ガスをプラズマ化して分解する方法をはじめとして、プラズマによりラジカルを生成し分解する方法などいくつかの方法がある。われわれは高効率脱硝を目的とし、アンモニアラジカル生成を誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge, DBD)により行いNO<sub>x</sub>ガス流体の中に注入(インジェクション)する方式を開発している。これまでの研究[1]で最適化を図った結果、最大で140 g/kWhの脱硝のエネルギー効率を得た。この方式の特徴として、DBD発生装置が小型であり、NO<sub>x</sub>流体管の径(大きさ)の違いによっては複数本の設置を行うことができるため対象とする装置への適用が容易であること、すなわちスケールアップが容易であることがあげられる。また、DBD生成のための電源としては、プラスチック素材の改質において定常高周波印加より間欠型印加のほうが優位であるとの結果に基づいて、間欠型正弦2波パルス電源を採用している。

NO<sub>x</sub>処理については従来、窒素希釈NOガスのみで行ってきたが、実ガスには酸素も含まれるとの観点からNOガスに酸素が混入した場合についての検討を行った。DBDの発生方法は従来と同じ、間欠型正弦2波DBD放電である。NO<sub>x</sub>分解のために検討したパラメータはガス温度、アンモニア流量および濃度、電源についてはパルス繰り返し数(デューティ比)および電極印加電圧である。

## 2. NO<sub>x</sub>処理における酸素の効果

NO<sub>x</sub>脱硝についてはアンモニアおよびそのラジカルによる還元反応(Fig.1)と酸素(原子,分子)による分解(Fig.2)があげられる。本研究では特に酸素の効果を確認するため、まず、アンモニアラジカルおよび酸素による脱硝およびNO<sub>x</sub>再生成のメカニズムを概説する。

### 2.1 アンモニアラジカルによる脱硝プロセス

Figure 1はアンモニアによる脱硝のメカニズムを表す。ラ



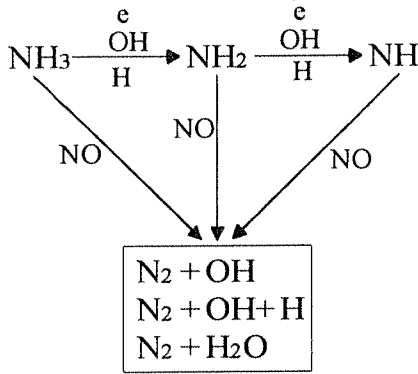


Fig.1 Reaction path diagram for the De-NOx process using ammonia and its radicals.

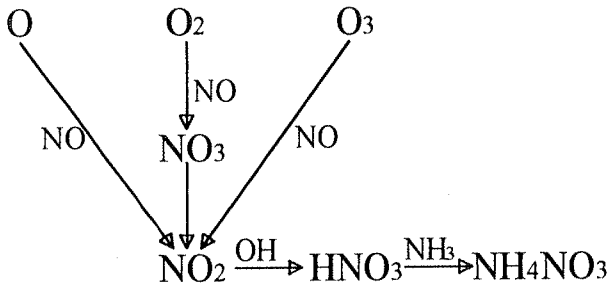
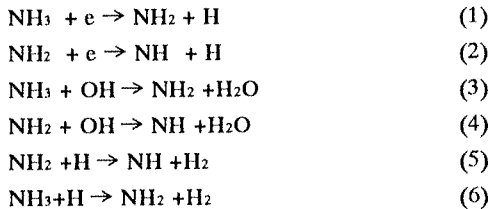


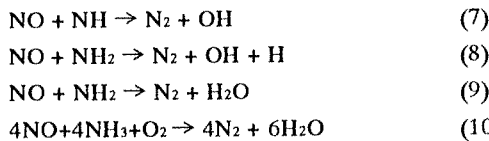
Fig.2 Reaction path diagram for the De-NOx process using oxygen and its radicals.

ジカルによる脱硝効果によりNOは窒素とOH基あるいは水に分解される。反応確率としてはNH<sub>2</sub>が最も大きいとされる。過大なエネルギーの注入はNHの生成にいたり、脱硝効率が低下する。また、基底状態にあるアンモニア分子では脱硝効果は期待されず、NOガスの高温加熱が必要とされる。アンモニアラジカルの生成のメカニズムは以下のとおりである。

ラジカルインジェクタ方式においては、プラズマ中では式(1)および式(2)、NO流管内では主に式(3)~式(6)の反応が起こる。



NOの分解反応は式(7)~(10)が起こる。



式(7)~(10)において反応性生物としてOH基あるいは水が含まれいずれも酸素を含有する。また式(4)においてはOH基によるNH<sub>2</sub>の生成があり、さらに二次生成物の固化を促進するためにもOH基は使われるため(式(14)および(15))、

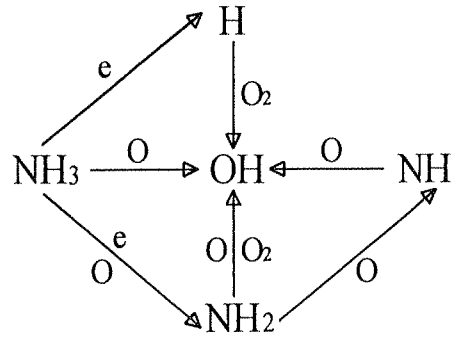


Fig.3 Reaction path diagram for the OH radical formation in ammonia and oxygen.

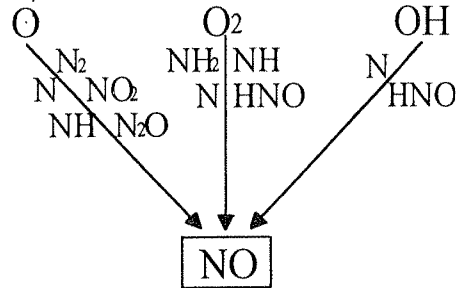
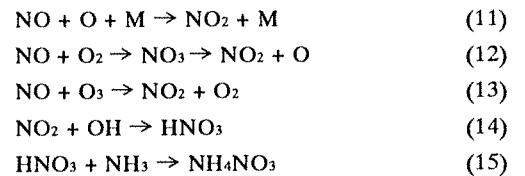


Fig.4 Reaction path diagram for the NOx production using oxygen and its radicals.

一層の高効率化が期待される。このようにアンモニアラジカルを用いたNOの分解は閉ループをつくり、結果として高効率プロセスであることがわかる。

### 2.2 酸素およびそのラジカルによる脱硝のメカニズム

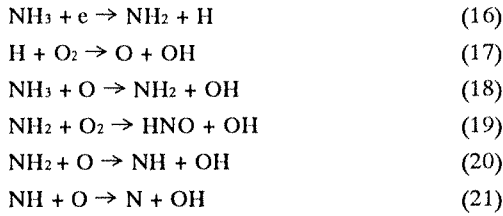
酸素および酸素ラジカルによるNOの分解のメカニズムをFig.2に示す。図よりよりわかるようにNOとの反応により最初NO<sub>2</sub>を生成し、その後、OH基と反応させ、最終的に固形物として取り出される。反応式として列挙すると、式(11)~(15)のように表現される。



### 2.3 酸素およびアンモニア共存系におけるOHラジカルの生成

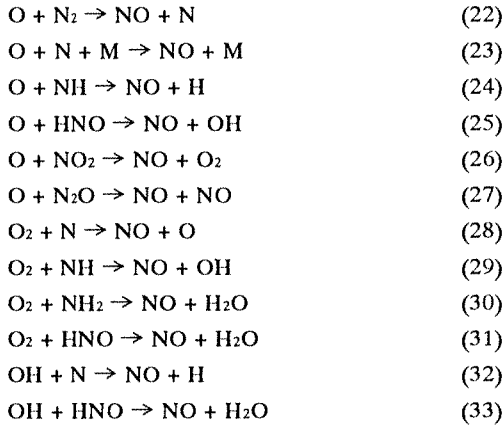
上述のようにアンモニアを用いた場合にはOH基が介在し、NOの分解は閉ループプロセスとなる。したがってOH基の生成はNOの分解に有効である。酸素も同時にNOの分解に寄与する。これらが独自にNOの分解をもたらすがアンモニアと酸素の相互作用もOH基を生成し、NOの分解に寄与する。そこで、酸素およびアンモニア共存系におけるOH基の生成をまとめるとFig.3のようになる。このようにアンモニアラジカルと酸素の存在によりNH<sub>2</sub>ラジカルやOH基が生成され、適度な酸素の存在はNOの分解に寄与することが示唆される。生ずる反応を定式化して表すと式(16)~(21)のようになる。





### 2.3 酸素およびラジカルによるNO再生成

酸素および生成ラジカルはNO<sub>x</sub>の分解のみに寄与するのではなくNOの生成ももたらす。その過程をFig.4に図示する。この場合の反応のメカニズムを式(22)~(33)に示す。



以上、NO<sub>x</sub>の除去に対する酸素の効果には分解と再生成の両面がある。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

実験装置の概略図をFig.5に示す。NOガスはN<sub>2</sub>希釈で約920 ppmのものを、NH<sub>3</sub>ガスはAr希釈2720 ppm, 30000 ppmのものを、またO<sub>2</sub>ガスはN<sub>2</sub>希釈で20%のものをそれぞれ用いた。これらのガスをガスブレンダーで純N<sub>2</sub>ガス、純Arガスと混合することによりNOガス、NH<sub>3</sub>ガス、O<sub>2</sub>ガスの流量、濃度をそれぞれ調整した。ここでNO、O<sub>2</sub>の濃度は以下に示す式で定義した。

NO(O<sub>2</sub>)濃度 = NO(O<sub>2</sub>)ガスポンペ濃度 × NO(O<sub>2</sub>)ガス流量 / ガスの総流量

NOガスとO<sub>2</sub>ガスを総流量1.48 l/minで直径50 mm長さ1.3 mの反応管側に流し、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、NO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>x</sub>)、N<sub>2</sub>O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)により調べることでNO<sub>x</sub>の除去率を測定した。NO<sub>x</sub>除去率は次式で定義した。

NO<sub>x</sub>除去率 = 1 - (流出側のNO<sub>x</sub>濃度 / 流入側のNO濃度)  
O<sub>2</sub>ガスの濃度はNO<sub>x</sub>-O<sub>2</sub>測定装置(島津製作所製 NOA7000型)で測定した。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。

ラジカル熱反応による脱硝も期待される。反応速度の反応温度の影響を調べるためNO<sub>x</sub>ガスの温度を最大1000 °Cと

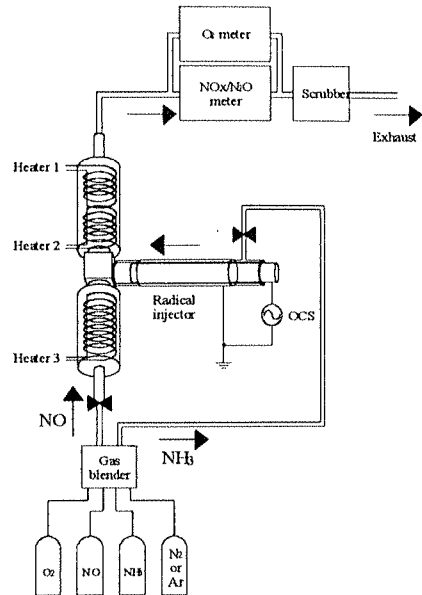


Fig.5 Experimental arrangement.

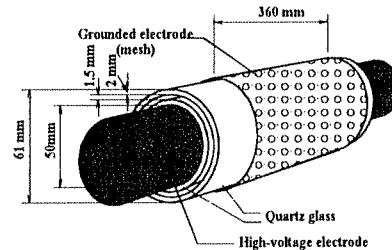


Fig.6 Schematic diagram of coaxial DBD system.

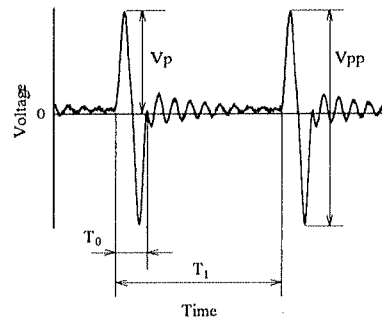


Fig.7 Waveform of one cycle sinusoidal power source.

した。加熱のためのヒーターは、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)にはFig.6に示すような放電管を用いた。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を発生





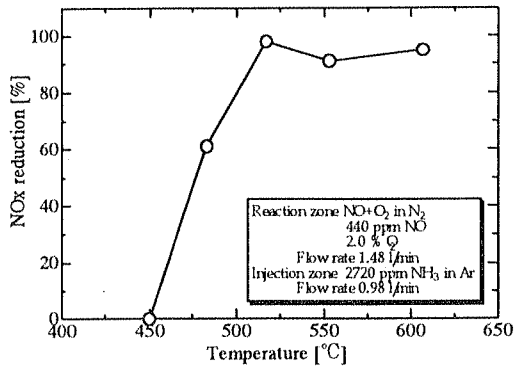


Fig.8 NOx reduction via thermal reaction as a function of reaction temperature.

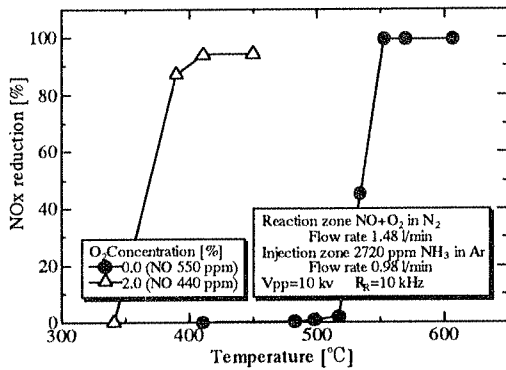


Fig.9 NOx reductions by ammonia radical injection as a function of reaction temperature.

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。プラズマ発生電源として、間欠パルスを用いたため冷却は不要である。

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.7 にその印加電圧波形の概要を示す。 $T_0=10 \mu s$  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。印加電圧値の最大値と最小値の差を  $V_{pp}$  とした。

### 3. 実験結果

#### 3.1 熱反応における酸素の影響

熱反応による NOx 除去に対する NOx 中の酸素の影響について検討した。したがって、ここではプラズマは形成せず、単に反応管 (NOx が流れるパイプ) 内の温度を変化させた。NOx 除去条件としては、濃度 2720 ppm で Ar 希釈の  $NH_3$  を流量 0.98 l/m でインジェクター側に流し、反応管側には  $N_2$  希釈の NO と  $O_2$  を流し反応温度を変化させた場合の NOx 除去率を Fig.8 に示す。酸素が非存在下では、反応温度を 607 °C にしても熱反応は起こらず NOx は除去されなかった。これに対し酸素の存在下では 450 °C から NO は除去され始め、525 °C で除去率約 100 % が達成できる。すなわち酸素の存在下ではより低温

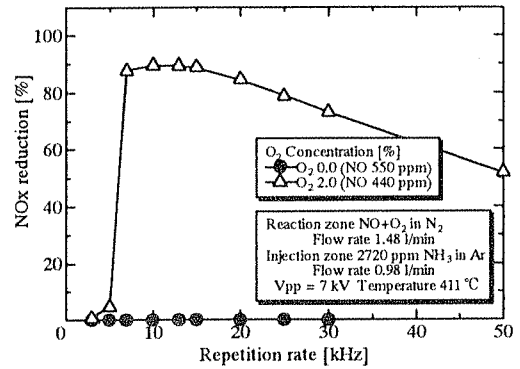


Fig.10 NOx reduction as a function of repetition rate of OCS voltage in DBD.

度での熱分解による NOx 除去が可能である。

酸素の存在による NOx 除去の熱反応の低温化は以下のように説明される。 $O_2$  が存在しない場合は、熱反応によって  $NH_3$  が  $NH_2$  等のラジカルに解離する反応しか起こらないため NOx の除去に足るアンモニアラジカルを生成するためには高温が必要である。一方、酸素存在下ではこれに付加してアンモニア、酸素および OH 基の相互作用によりアンモニアラジカルの生成が容易となる。よって、NOx 除去の低温化が可能となる。

#### 3.2 プラズマ印加時における酸素の影響

DBD を発生し、ラジカルを注入しながら、反応温度を変化させた場合の NOx 除去率を Fig.9 に示す。この場合も酸素の存在下のほうが低温での NOx 除去が可能であり、酸素の非存在下場合に比べ約 200 °C の処理温度の低温化が可能であることがわかる。これは 3.1 と同様に酸素の存在によってラジカル生成が促進されるものと考えられる。

酸素の存在下プラズマの有無の影響についてみると、DBD を形成しないと De-NOx は 450 °C 以上で行われるのに対し、DBD 形成時には 350 °C から DE-NOx され、より低温化が図られる。

非存在下では見られなかった現象として酸素の存在下では排気用のチューブ内壁に白い粉末の堆積が観察された。これは Fig.2 で示したように酸素の存在下での NO の分解により硝酸アンモニウムが生成されたためと考えられる。

Fig.9 から高効率脱硝の最小反応温度として 411 °C を選定した。以下の結果は反応温度 411 °C で得られたものである。

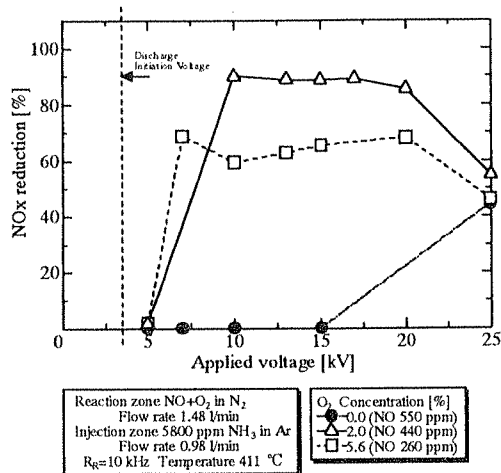
#### 3.3 繰り返し数変化に対する NO 除去率

濃度 2720 ppm の Ar 希釈の  $NH_3$  ガスをインジェクター側に流し、反応管側に NO と、濃度 2.0 % で酸素を流した。この時  $V_{pp}=7 \text{ kV}$ ,  $RR=3 \sim 50 \text{ kHz}$  で変化させた場合の NOx 除去率を Fig.10 に示す。繰り返し数が 10 kHz (デューティ比 10%) で除去率は最大となりその後は緩やかに減少する。以下の結果は、繰り返し数 10 kHz におけるものである。

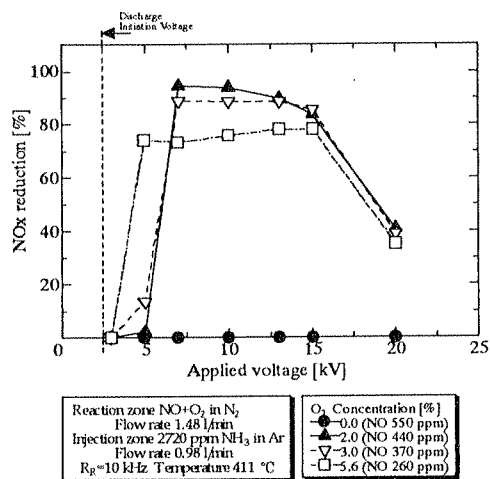
#### 3.4 酸素濃度変化による NO 除去率

Fig.11 に酸素濃度 0 %, 2.0 %, 5.6 % における NOx 除去率を印加電圧に対して示す。Fig.11(a) は Ar 希釈アンモニアガスの濃度 5800 ppm, 流量 0.98 l/m の結果である。酸素濃





(a) 5800 ppm



(b) 2720 ppm

Fig. 11 NO<sub>x</sub> reductions at NH<sub>3</sub> concentrations of (a) 5800 ppm and (b) 2720 ppm for three kinds of oxygen concentration as a function of applied voltage in DBD.

度が0%の場合は15kV以上の電圧においてのみNO<sub>x</sub>は除去される。これに対し、酸素濃度2.0%では印加電圧7~20kVにおいて最大90%の高いNO<sub>x</sub>除去率を示し、酸素濃度5.6%でも同様の印加電圧の範囲でほぼ一定の除去率を示すが、その最大値は60%程度に低下する。また、酸素濃度2.0%、5.6%ともに20kV以上の印加電圧では除去率は低下する。

高酸素濃度および7 kV以上の高い印加電圧において5.6%酸素濃度のほうがNO<sub>x</sub>除去率が低下する理由としてはFig. 4に示すように酸素原子の増加によりNO<sub>x</sub>再生成の割合が高くなるためと考えられる。また印加電圧の増加によりプラズマへの投入エネルギーも大きくなり、NH<sub>2</sub>ラジカルからNHラジカルへの転換の割合も増えると考えられ、20 kV以上の高電圧の領域はNO除去率は低くなる。

酸素の存在下におけるNO<sub>x</sub>除去率の変化をまとめると、

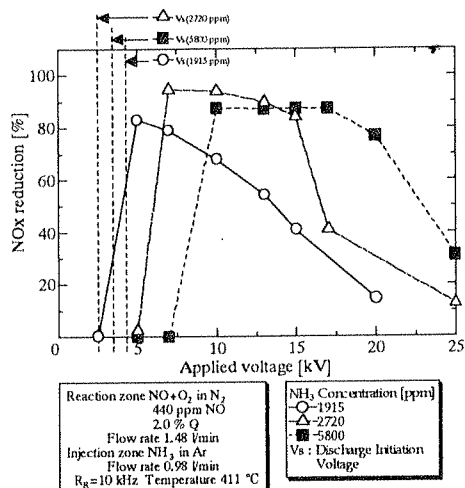


Fig. 12 NO<sub>x</sub> reductions for three kinds of NH<sub>3</sub> concentration as a function of applied voltage in DBD.

(1)酸素濃度0%では高電圧を印加した場合にのみNO<sub>x</sub>は除去される。

(2)酸素の存在によりNO<sub>x</sub>除去が可能な電圧が低下し、放電開始電圧よりわずかに高い電圧でNO<sub>x</sub>除去率は急速に増加する。

(3)酸素濃度を2.0%から5.6%へと増加すると、NO<sub>x</sub>除去率は低下する。

(4)20kV以上の印加電圧の領域ではNO<sub>x</sub>除去率は20kV以下のときに比べて低下する。

(5)酸素の混入により共通して放電開始電圧よりわずかに高い電圧でNO除去率は急速に増加し、反応の閾値電圧が上がる。

(1)および(2)はOHラジカルの生成が大きくなることによる除去率の向上であるのに対し、(3)および(4)は過剰な酸素原子の生成と投入エネルギーの増加によるNH<sub>2</sub>ラジカルからNHラジカルへの転移により、NO<sub>x</sub>の再生成あるいはNOそのものの分解の低下によることを示唆する。このようにNO<sub>x</sub>除去に対する酸素濃度は最適値が存在することがわかる。

アンモニア濃度を2720ppmとしたときの酸素濃度によるNO<sub>x</sub>除去率の変化をFig. 11(b)に示す。印加電圧依存性はFig. 11(a)の場合と類似する。すなわち、以下の3項が特性の特徴として挙げられる。

(1)除去が始まる閾値電圧があり、酸素濃度0%では実験の印加電圧の範囲内ではNOは除去されない。

(2)15kV以上の高電圧が印加される領域での除去率は低下する。

(3)酸素濃度の増加により7~15kVの範囲でNO<sub>x</sub>除去率は低下する。Fig. 11(a)と比較すると、アンモニア濃度の低下により7~15 kVにおけるNO除去率は向上することがわかる。すなわち、酸素濃度2.0%では90%から93%、5.6%では65%から73%と3%~12%程度の範囲で増加する。このことはNO<sub>x</sub>の再生成が抑制されたことを示唆する。



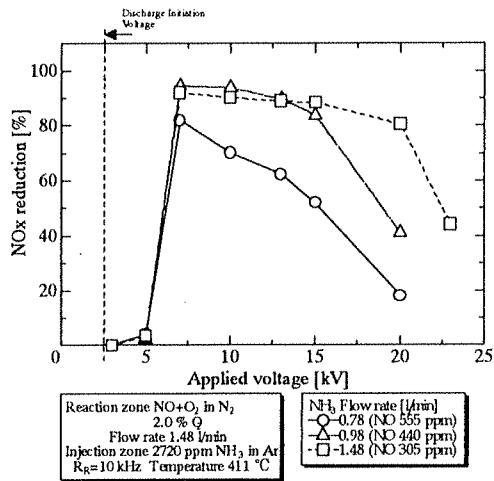


Fig.13 NOx reductions for three kinds of NH<sub>3</sub> flow rate as a function of applied voltage in DBD.

### 3.5 NH<sub>3</sub>濃度変化におけるNO除去率

以上より本研究条件の範囲内では酸素濃度が2.0%において最も大きいNOx除去率となることがわかった。そこで、酸素濃度を2.0%と固定し、アンモニア濃度5800 ppmと2720 ppmのNOx除去率の印加電圧依存性の結果に1915 ppmの場合の結果を加えたものをFig.12に示す。ここで反応温度411 °C, R<sub>f</sub>=10 kHz, V<sub>pp</sub>=3~25 kVとした。

Fig.12より以下の点が見える。1915 ppmでは放電開始電圧よりわずかに高い電圧において80%程度のNOx除去率が得られるが、電圧の印加とともに低下してゆく。最大除去率は2720 ppm, 5800 ppmの場合に比べて若干低い値となるしたがって、本実験条件の範囲内ではアンモニア濃度2720 ppmが最もよいNO除去率を表す。

15 kV以上においてアンモニア濃度2720 ppmのほうが5800 ppmの場合に比べてNOx除去率は低下する。これはNH<sub>3</sub>の濃度が高くなるとNH<sub>3</sub>の分子数が多くなるため確率的にNH<sub>2</sub>の残存量が多くなり、NH<sub>2</sub>ラジカルが生成されるため高電圧側でも高い除去率が得られるものと考えられる。しかし、すべてのアンモニア濃度において高電圧側でNOx除去率が低下するのはDBDへの投入エネルギーが増加し、NH<sub>2</sub>ラジカルが減少し、NHラジカルが増加によりNOの除去が低下すること、また式(22)~(33)で示すNO再生成が一層促進した結果と考え

られる。

### 3.6 NH<sub>3</sub>流量変化によるNO除去率

濃度2720 ppmでNH<sub>3</sub>の流量を0.78 l/m, 0.98 l/m, 1.48 l/mと変化した場合の結果をFig.13に示す。流量を変化してもDBDの開始電圧はそれほど変化なく、ほぼ5kVと一定である。いずれの場合も放電の開始直後において除去率は最大となる。流量の増加はアンモニアラジカルの量が増加し、NOx除去に効果があらわれていると考えられる。しかし、Fig.10~Fig.12の結果と同様にDBDへの投入エネルギーの増加とともに除去率は低下する。過剰なNHアンモニアラジカルは、式(29)で示したように酸化されNOが再生成あるいは分解率が低下するためと考えられる。

## 6. まとめ

アンモニアラジカルインジェクション方式NOx分解において酸素の効果について検討した。ガス温度、アンモニア流量および濃度、パルス繰り返し数、印加電圧の変化に対して、共通して放電の開始電圧に近い低印加電圧でNOxの除去は進む。特に酸素の存在により、除去温度の低減が見られるとともに適当な濃度の酸素はNOxの分解を促進する。これはOHラジカルによるNO除去の促進によるものと考えられる。過度の酸素はNOxの除去を低下させる。これは、NOの再生成によるものと考えられる。また、印加電圧が低い場合には酸素によるNO除去率もあがるが、電圧が15kV以上と高くなると、NOxの除去率は低下する。NH<sub>2</sub>ラジカルからNHラジカルへの転換、NOxの再生成が原因と考えられる。

以上より酸素が存在するNOガスをアンモニアラジカルインジェクタによってNO分解を行った結果、除去率を最大とする酸素濃度、アンモニア濃度、パルス繰り返し数、印加電圧が存在する。本実験条件の範囲内では、それぞれ、2%, 2720 ppm, 放電開始電圧よりわずかに高い電圧、10 kHz (デューティ比10%)であることがわかった。また、この場合の反応温度は411 °Cであった。

### 参考文献

- [1]長尾, 行村, 神原, 丸山:「誘電体バリア放電ラジカルインジェクタ方式NO除去の最適パラメータ」, 電気学会パルスパワー研究会資料, 資料番号PPT-02-1 (2002.3)。

