

アンモニアラジカル NO_x 処理の ギャップ長変化時における DBD エネルギー

河村賢介, 山本 極, 行村 建 (同志社大学)
神原信志, 守富 寛 (岐阜大学)
山下 亨 (出光興産)

DBD energy at some gap lengths for NO reduction
using ammonia radical injection method
K.Kawamura*, K.Yamamoto, K.Yukimura (Doshisha University),
S.Kambara, H.Moritomi (Gifu University)
T.Yamashita (Idemitsu Kosan Co., LTD)

ABSTARCT

The plasma-induced radicals efficiently convert NO_x into harmless gases such as N₂, O₂, and H₂O using ammonia radical. An energy efficiency of over 140 g/kWh for NO reduction was achieved at a NO concentration of 1200 ppm. The system consists of two chambers: one used as a radical injector for producing ammonia radicals, and the other as a reaction chamber for decomposing NO gas by mixing it with the ammonia radicals generated in the radical injector. The radicals were produced in a dielectric barrier discharge (DBD) using one-cycle sinusoidal power source. A pair of electrodes for generating DBD is coaxial in configuration with quartz glass tubes as dielectric materials. In this study, the effect of the gap length and residence time of DBD on NO reduction at optimum conditions was discussed. We adopted "Residence Energy density", which is NH₃ residence time through the injector times power density, to search the correlation between energy efficiency and the amount of introduced radicals.

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、滞留時間
(Dielectric Barrier Discharge, NO_x removal, Ammonia radical, Residence time)

1. はじめに

我々は、石炭燃焼プロセスにおける高効率脱硝方法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法の開発を行ってきた。

NO の分解に有効なアンモニアラジカル[2]は NH₃ を分解することにより生成される。プラズマを利用してアンモニアラジカルを生成し、それを燃焼プロセスに吹き込むことにより脱硝が可能であることを示した[1]。このラジカルインジェクション法では経済性に優れ、かつ簡単な構成でスケールアップの可能な実用装置とすることができる。

本研究で用いたプラズマは、大気圧誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge, DBD, 無声放電)である[1,3]。他の放電形式のパルスコロナ放電[3-5]、沿面放電[6]などの大気圧非平衡プラズマによる生成法は NO_x をもプラズマ中に注入させる方式である。誘電体バリア放電は、絶縁体を介在するプラズマであるため、耐腐食性、耐高温特性に優れ、耐用年数のより長い脱硝装置とすることが可能で、他の方法と比較して有利である。

本報告では、以前におこなわれた実験に引き続き、エネルギー効率 140 g/kWh の条件において、ギャップ長間隔の異なる放電管とその滞留時間の違いによる脱硝エネルギー等への影響や生成ラジカルとエネルギー効率の関係を調べるためにおこな

った実験結果について記述する。

2. 実験方法

2-1 実験装置

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。NO ガスは N₂ 希釈で 908 ppm である。NH₃ ガスは Ar 希釈 1200 ppm のものを用いた。ガスブレンダーにより、NO ガス、NH₃ ガスの流量、濃度をそれぞれ調整した。NO ガスを流量 1.58 l/min で反応管側に流し、NH₃ ガスは流量を 1.23, 1.43, 1.63 l/min の 3 点とし、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 ガスの濃度の変化を反応管排気側に設置した NO_x-N₂O 測定装置(堀場製作所製 ES-C510SS、VIA-510 型)により測定することで NO の除去率を求めた。NO_x 計では NO、NO_x (NO+NO₂)、N₂O 濃度を測定した。また、反応管からの排気ガスに含まれる NH₃ 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。加熱用のヒーターは、図中(Heater 1~3)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。ここで反応温度は NO_x ガスの温度を 600 °C になるように設定した。

2-2 ラジカルインジェクター

Fig. 2に放電管(ギャップ長 1.5 mm)の構造を示す。同軸円筒の内部電極(ステンレス製)とメッシュ電極(鉄製、接地用)からなる電極に、石英ガラスを誘電体(絶縁体)として外筒と内筒の2つの円筒を同心円状に設置した。誘電体間は1.5, 3, 5, 7 mmの4種類のギャップ長のガラス管を用意し、誘電体バリア放電を発生させた。

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. 3にその電圧波形を示す。 T_0 を繰り返し周期 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。Fig. 3の印加電圧値は、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

放電回路をFig. 4に示す。OCS電源出力は、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。式(6)の関係をを用いて誘電体バリア放電にて消費されるエネルギーが測定される。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(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、実効周波数帯域 500 MHz、5 GS/s)で波形観測を行った。

交流電圧の瞬時電力 P はギャップに印加される電圧 V_g と流れる電流 I の積である。従って、時刻 $t=0$ より $t=T$ の間に消費されるエネルギーは

$$E = \int_{t=0}^{t=T} V_g(t) \times I(t) dt \quad (1)$$

ここで $I(t) dt$ は、微小時間 dt における電極間への流入電荷量 $q(t)$ に相当するため式(1)は

$$E = \int_{t=0}^{t=T} V_g(t) \times dq(t) \quad (2)$$

となる。流入電荷量 $q(t)$ は電極に直列に接続したコンデンサ C_q に印加される電圧 V_q より

$$q(t) = C_q \times V_q(t) \quad (3)$$

で求められるため、式(2)は

$$E = C_q \int_{t=0}^{t=T} V_g(t) \times d(V_q(t)) \quad (4)$$

となる。実験で各時間における V_g と V_q 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周期あたりのエネルギーが計算される。単位時間あたりの消費電力 W はエネルギー E に R_R を乗ずることで求められる。

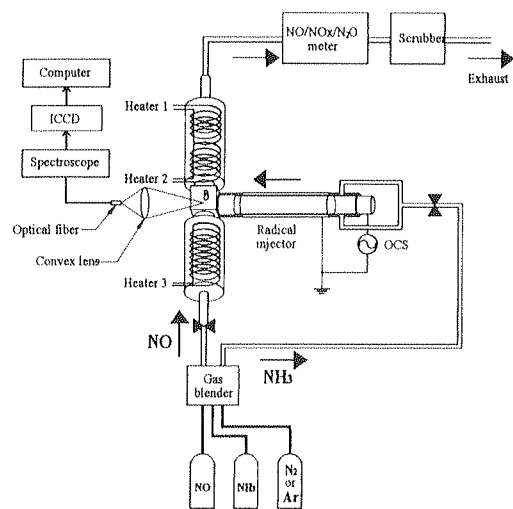


Fig. 1 実験装置概略図

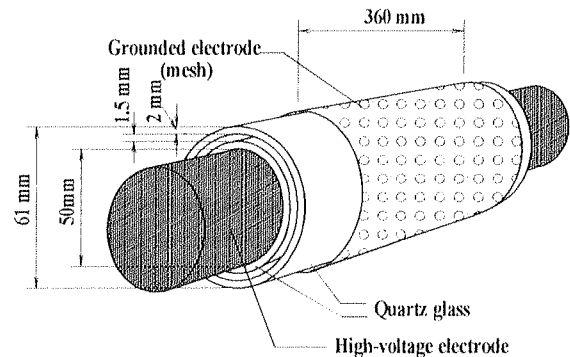


Fig. 2 ラジカルインジェクター (ギャップ長 1.5 mm)

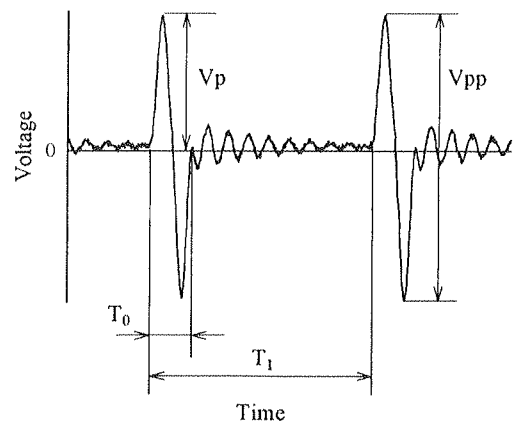


Fig. 3 OCS 電源電圧波形

2-4 NO 除去のエネルギー効率

処理される NO 量の基準として、NO 除去率の他に NO 除去のエネルギー効率を用いた。エネルギー効率 η [g/kWh] とは次式に示す 1 kWh あたり除去される NO 量で定義される。

$$\eta = L \times \frac{1000}{10^6} \times \frac{\Delta}{100} \times \frac{30}{22.4} \times \frac{1}{P} \quad (5)$$

ここで L [l/min] は NO ガス流量、1000 [ppm] は NO ガス濃度、30 [g] は NO の分子量、 Δ [%] は NO 除去率、そして P [kWh] は消費放電電力量である。

2-5. 滞留時間 (Residence time)

Fig.5 に示すように一定流量の NH₃ をインジェクターに流した際、ギャップ長間隔の変化に伴い、NH₃ の粒子の速度に変化が起こり、そのため反応時間にも差が出てアンモニアラジカルの生成量も変化するものと考えた。ラジカルを生成するためにギャップ間を通り抜ける時間として、そこに留まる滞留時間を T_r [s] とし、放電管のギャップの体積 V_g [cm³]、NH₃ 流量 F_a [l/min] とすると次式で表される。

$$T_r = V_g \times \frac{60}{F_a \times 10^3} \quad (6)$$

ここで流量 F_a とは単位時間 [min] あたりに単位体積を通過する NH₃ の量 [l] である。

3. 実験結果

3-1 電気的特性

Fig.6 に Ar 希釈 1200 ppm の NH₃ を 1.23 l/min のときのギャップ長に対する放電開始電圧について示す。放電開始電圧は $V-Q$ リサージュ図が現れ始める瞬間の印加電圧として定義され、リサージュが平行四辺形になるのは放電が起きていることを示している。その放電開始電圧は繰り返し数 R_R にほとんど影響せず、ギャップ長増加と共に直線的に増加し、ギャップ長 1.5, 3, 5, 7 mm の場合、各々約 2.5, 3.0, 3.3, 4.4 kV となった。NH₃ 流量 1.43, 1.63 l/min の場合も、放電開始電圧はこれとほぼ同様の結果を示した。

Fig.7 は NH₃ 流量 1.23 l/min での印加電圧に対する放電電力を示す。以前の実験結果 [7] と同様、印加電圧 V_{pp} が増加するにつれ、ギャップ間のプラズマエネルギーは増加し且つ、同じ印加電圧下でもギャップ長が長いほどそのエネルギーがより小さくなるのがわかる。これも NH₃ 流量 1.43, 1.63 l/min の場合でも同様の特性を示した。

同じ印加電圧でもギャップ長の違いによりエネルギーの大きさに差が出てしまい、そのためアンモニアラジカル生成時の反応にも影響が出るので、我々は NO の除去率やエネルギー効率に対するパラメータとしてラジカル生成に必要な消費電力密度を取り扱い、それにプラズマの照射を受けて反応する時間を乗じた「滞留エネルギー密度」を採用した。従ってその粒子の移動速度(流速)に反比例して粒子

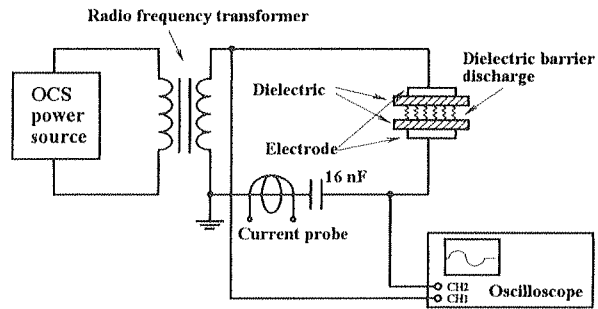


Fig. 4 電気的特性測定回路

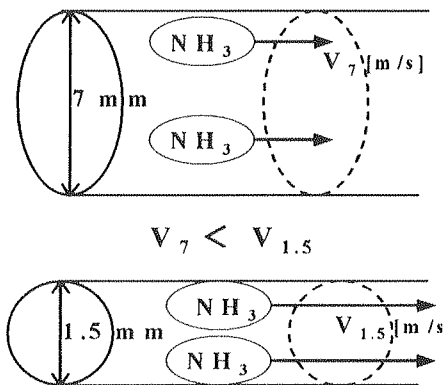


Fig.5 ギャップ長による滞留時間(NH₃ 粒子速度)の違い

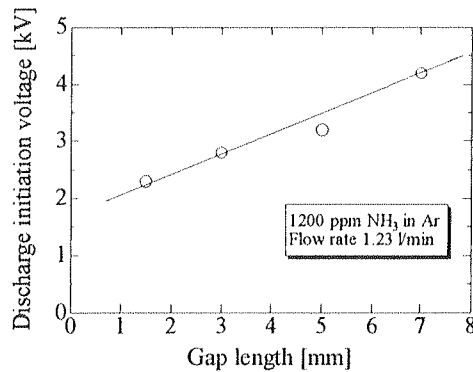


Fig. 6 ギャップ長に対する放電開始電圧

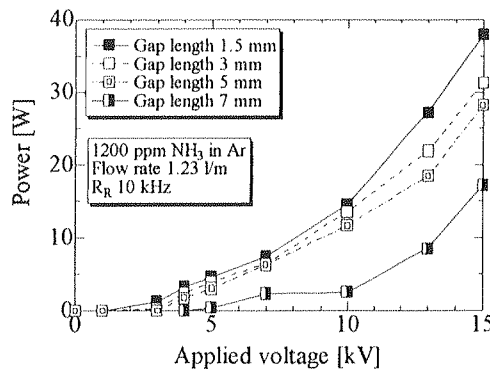


Fig. 7 印加電圧に対する放電電力

はエネルギーを多く受ける。逆に言えば滞留時間に比例する。この様に励起強度×滞留時間はアンモニア粒子の滞留のあいだに受ける電力である。これを我々は「滞留エネルギー密度」と定義し、単位は「 mJ/cm^3 」になる。それは単位体積あたりのアンモニア粒子がインジェクターを通過する際に受けた総エネルギーを意味する。

3-2 NO 除去率の滞留エネルギー密度依存性

Fig.8(a)~(c)は印加電圧 V_{pp} を 3, 4, 5, 7, 10 kV の場合において繰り返し数 R_R を変化させたときの滞留エネルギー密度に対する NO 除去率の関係を NH_3 の流量別に示したものである。ここで NH_3 ガスの濃度は 1200ppm である。全体的には滞留エネルギー密度が $80 \pm 20 \text{mW}/\text{cm}^3$ の領域で急激に除去率が上昇し、90%程度達成した後、ギャップ長や NH_3 の流量に関わらず滞留エネルギー密度に対しほぼ同一の値を示し、直線的に減少する。最大除去率をとった後、徐々に減少するのは過剰なエネルギー投与により NH_2 ラジカルから NH あるいは N ラジカルが生成されたことによると考えられる。また NO_2 などからの NO の再生成も考慮されるであろう。

(a)のギャップ長 1.5mm の特性は $35 \text{mW}/\text{cm}^3$ 程度の低い値で高除去率を達成しているのに対し、(b)と(c)の NH_3 流量 1.43, 1.63 l/min での 1.5 mm の特性は $500 \text{mW}/\text{cm}^3$ という高い滞留エネルギー密度で急激に除去率が上昇した。ギャップ間隔 1.5mm というのは互いに非常に接近しており、低電力(3kV 程度)でも安定した放電が得られ、 NH_3 ガスに効率的に働きかけると考えられる。(a)の 1.23 l/min ではアンモニアラジカルの生成効率が最もよく、それに比べ少し流量を増やした 1.43, 1.63 l/min では流す量が多いということでアンモニアラジカルは生成されるが、ラジカルにならない NH_3 粒子も含めて反応管側に送り込むために生成効率のよさでは劣ってしまったものと考えられる。また流量とともに流速も速くなっており、そのため滞留時間が更に短くなり、ラジカルが生成される確率も低下してしまったことも考慮される。いずれにしてもこれらの実験結果は再現性の確認が必要になるものと思われる。

NO 除去率は(a)~(c)をひとつにした Fig.8 (d)のように滞留エネルギー密度により NO 除去率が決定することがわかる。

3-3 NO 除去のエネルギー効率の滞留エネルギー密度依存性

Fig.9(a)~(c)は印加電圧 V_{pp} を 3,4,5,7,10 kV の場合において繰り返し数 R_R を変化させたときの滞留エネルギー密度に対する NO 除去のエネルギー効率の関係を NH_3 の流量別に示したもので、(d)はそれらを一つのグラフ上にまとめたものである。滞留エネルギー密度はアンモニア粒子の滞留中に受けるエネルギーであり、NO 除去率に関連して、エネルギー効率は全体的に $100 \text{mW}/\text{cm}^3$ 以下の比較的低領域で最も高い値をとり、その後徐々に減少していく。その特性は 1.5mm ギャップを除き、どの NH_3 の流量においても、

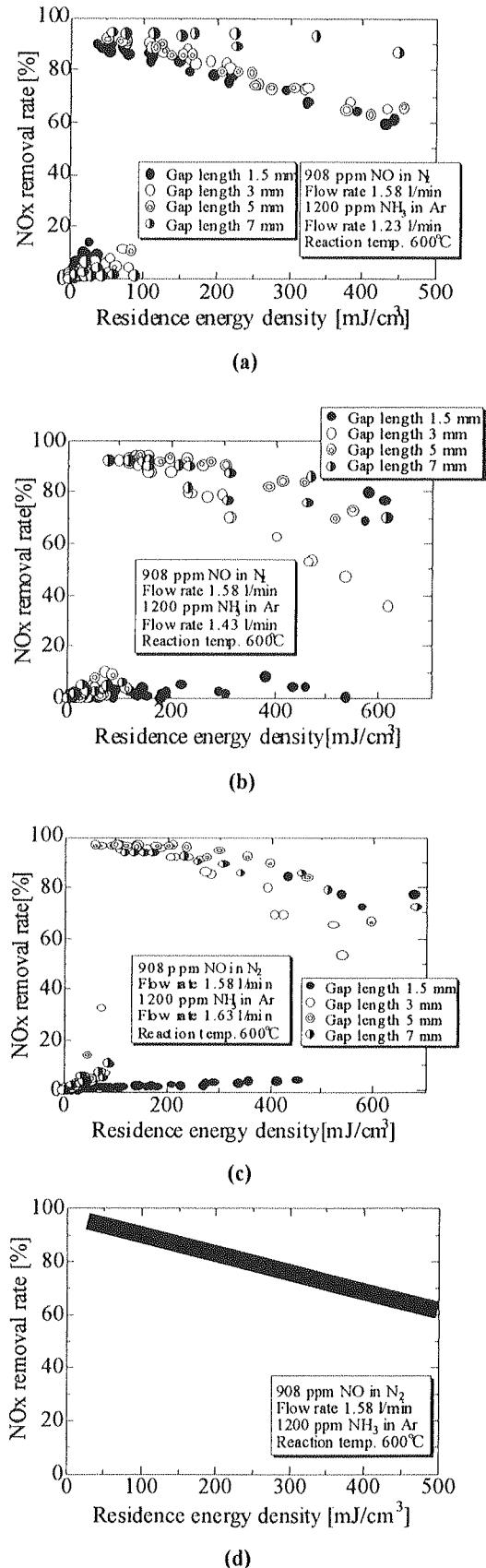
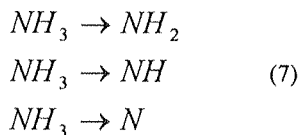


Fig. 8 滞留エネルギー密度に対する NO 除去率

最高点に達した後、各々のギャップ長でのプロットが一つの曲線を描き、分布することがわかった。NH₃ 流量 1.43, 1.63 l/min では R_R が小さい滞留エネルギー密度 80 ± 20 mW/cm³ 辺りで最高効率 60~70 g/kWh を達成している。NH₃ 流量 1.23 l/min のギャップ長 1.5 mm での特性はその低い滞留エネルギー密度により効率 145 g/kWh を達成している。

このことより、電力の大きさによりアンモニアは



に変化する。エネルギー効率の値は滞留エネルギー密度により生成されるラジカル種により変わると考えられる。低エネルギー密度のときは滞留エネルギー密度に比例し、エネルギー効率は大きくなる。このことは滞留エネルギー密度に比例して NO 除去に有効な NH₂ ができるということである。

これに対し、大きな滞留エネルギー密度では NH₂ ではなく、更に分解された NH あるいは N の生成が起こる。ある閾値において NH₂ の生成効率は最も大きくなる。Fig.9(d) はそれを示しており、滞留エネルギー密度によりエネルギー効率は一義的に決まる。一義的とはギャップ長、印加電圧に依存せず、エネルギー効率が決まることを意味する。

NH₃ 流量による影響は最高効率の値に差が出たことで、これは、NO 除去率に関連してインジェクター側に流す NH₃ の流量や流速の増加に因るものと考えられる。単純に 1.5 mm ギャップと 7 mm ギャップでは滞留時間に 4 倍程度の差があり、この差を統一したパラメータとして滞留エネルギー密度を採用しているが、NH₃ 流量が多くなるとアンモニアラジカルは一度に生成できる量に限りがあるとみられ、生成効率の面ではよい結果をもたらさないのかもしれない。

3-4 NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率との関係

3-2、3-3 で示した NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率との関係を Fig.10 に示した。これら二つの関係は飽和曲線を描いている。エネルギー効率が約 35 g/kWh 以上においては、NO 除去率が 90% 程度となっている。

ここで横軸のスケールが延長の可能性があるのに対し、縦軸は 100% が限界値である。これは限られた NO の量に対する除去の割合とその効率を表しているということであり、NO の除去された量を縦軸にとった場合、その値は増加する可能性があり、異なった特性を描くこともあり得る。大量の NO を流した際にそのほとんどを除去できれば高エネルギー効率を得ることができるのである。このことにより更に高い NO 除去量の値とエネルギー効率が期待できるものと考えられる。

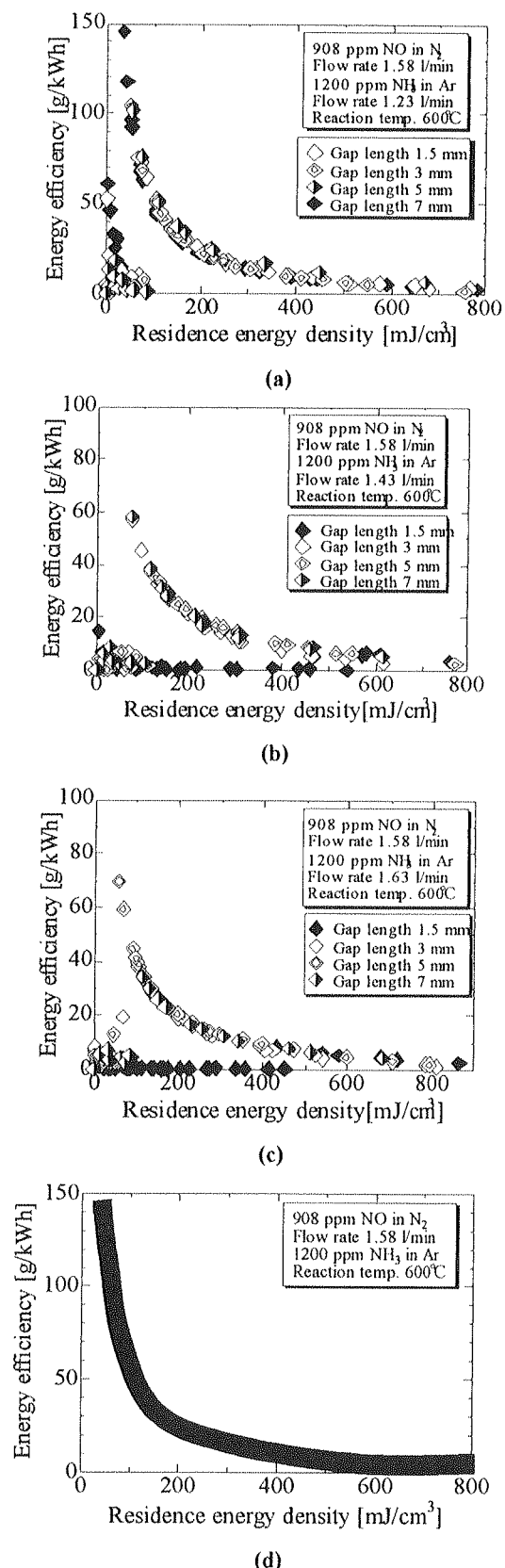


Fig. 9 滞留エネルギー密度に対する NO 除去のエネルギー効率

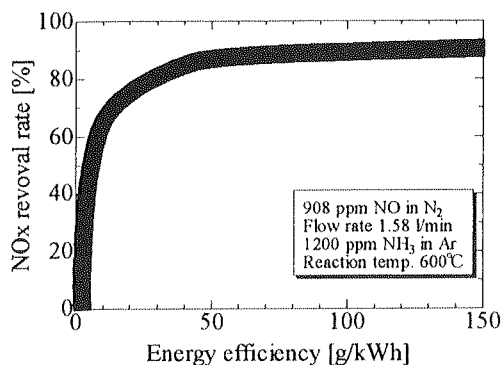


Fig. 10 NO 除去のエネルギー効率に対する NO 除去率

4. まとめ

今回、NO 除去率やエネルギー効率に対するパラメータとして滞留エネルギー密度を採用した。このことによりプラズマの照射時間、それによるラジカルの生成量と電力との関係が議論された。

NO 除去率特性からは、NO 除去のための適切な量のアンモニアラジカルを生成する適切な滞留エネルギー密度は例外もあるが、ギャップ長に依らず一定範囲内にあることが確認された。NO 除去のエネルギー効率を上げるには極力低エネルギーで高除去率を目指さなければならない。そのため滞留エネルギー密度も低い値をとることが望まれる。

今回おこなった NH₃ 流量の増加による影響はエネルギー効率には必ずしもよい結果をもたらすことはなく、この流量にも NO の流量に対して最適な値が存在するものと考えられる。

ギャップ長の延長は放電開始電圧の上昇により電力も高くなる。NH₃ 流量の調節でインジェクター内での平均滞留時間を大きくすると共に、より低い最適電力密度を発見することが高エネルギー効率を得ることにつながる。

今後の目標はギャップ長の大きなインジェクターでの高効率 NO 除去(145g/kWh 以上)である。ギャップ長の増加は NO 大量除去には必要条件であるので、NO ガスの濃度、流量を増加させ、そして NH₃/Ar の濃度、流量調節(滞留時間の増加)により更に高い NO 除去量、効率を得るのが課題として挙げられる。

+++++ 参考文献 +++++

[1] M. Nishida, K. Yukimura, S. Kambara, and T. Maruyama, "Reduction of Nitrogen Oxide in N₂ by NH₃ Using Intermittent Dielectric Barrier Discharge", J. Appl. Phys., 2001, 90, pp.2672-2677.

[2] M. Votsmeier, S. Song, R. K. Hanson, and C. T. Bowman, "A shock tube study of the product branching ratio for the reaction NH₂ + NO using frequency-modulation detection of NH₂", J. Phys. Chem. A, 1999, 103, 1566.

[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", IEEE Trans. Plasma

Sci., 1995, 23, pp.679-687.

[4] J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona Discharge Processes", IEEE Trans. Plasma Sci., 1991, 19, pp.1152-1166.

[5] T. Ohkubo, S. Kanazawa, Y. Nomoto, J-S. Chang, and T. Adachi, "NOx Removal by a Pipe with Nozzle-Plate Electrode Corona Discharge System", IEEE Trans. Ind. Appl., 1994, 30, 4, pp. 856-861.

[6] 例: 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. Appl., 1993, 29, 4, pp.781-786.

[7] K. Kawamura, K. Yamamoto, K. Yukimura, S. Kambara, H. Moritomi, and T. Yamashita "Effect of Gap Length of DBD for NO Reduction Using Ammonia Radical Injection Method", ISAPS 2003, 2003, 4, 9.

原稿受付日	平成 15 年 12 月 24 日
-------	-------------------