

ED-01-263~278

電氣学会研究会資料

放 電 研 究 会

ED-01-263~278

2001年12月11日

社団法人 電氣学会

東京都千代田区五番町6-2

誘電体バリア放電を用いた低 NH₃ 濃度・低電圧での高効率脱硝

長尾 一聖、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）

High energy efficiency using low ammonia concentration and low applied voltage prepared by dielectric barrier discharge

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

NO in N₂ gas was removed by injecting ammonia radicals, which were externally generated by flowing the NH₃ 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 2.5-20 kV. The generated radicals were introduced in a reaction chamber and mixed with NO gas, which was diluted with N₂. The dependence on the discharge power was measured by varying the repetition rate and applied voltage. The NO reduction was well correlated with the discharge power. The energy efficiency increased with decreasing discharge power. The maximum energy efficiency was obtained at small values of the NH₃ concentration and the discharge power.

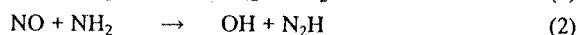
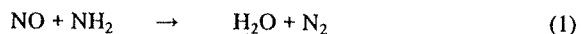
キーワード：誘電体バリア放電、NO_x 処理、アンモニアラジカル

Keywords: Dielectric barrier discharge, NO_x removal, Ammonia radical

1. はじめに

大気汚染物質である窒素酸化物の、我が国の排出量の低さは、その厳しい排出規制により、世界のトップレベルにある。さらに、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。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視野に入れて考える必要がある。これらの点から、従来の脱硝方法と比較して、高効率かつ経済的にメリットのある新たな脱硝方法の開発が望まれている。本研究では、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を開発を目的とした。

NO の分解には次のような還元反応が有効であると考えられる[1]。



分解に有効な NH₂ ラジカルは NH₃ を分解することにより生成される。ここでは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こととした。すなわち高温の NO_x ガスをプラズマによるアンモニアラジカルにより還元する脱硝方法を採用した。

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[2][3]。しかし、この方法では実用化の際、装置の大型化、電力の過大な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、経済性ある単純で小型の実用装置が開発可能となる。

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）[4][5]、パルスコロナ放電[4][6]、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、絶縁体を介在するプラズマであるため、絶縁体として耐性の高い材料を選択すれば、プラズマ脱硝装置の寿命を長くすることは可能で、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、試作したラジカルインジェクターの放電特性とそれを用いた脱硝反応の特性について記述する。

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 978 ppm と 915 ppm のものを用いた。また、NH₃ ガスは Ar 希釈 907, 1100, 1360, 1810, 2720 ppm および 0.3, 0.6 % 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 1.12, 1.58 l/min で直径 50 mm 長さ 1.3 m の反応管側に流し、NH₃ 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 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）により調べることで NO の除去率を測定した。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中に含まれる 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。

本研究ではラジカルの熱反応を用いている。反応速度の反応温度の影響を調べるため NO_x ガスの温度を 350～600 °C の範囲で変化させた。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.2 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 1.5mmのギャップにおいてフィラメンテーションを伴う誘電体バリア放電を発生させた。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。内筒電極については内側より冷却できる構造になっているが、本研究では投入電力として、間欠パルス電圧を用いたため冷却する必要はなかった。また、外側をメッシュ電極としたのはプラズマ状態を目視するためである。

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 にその電圧波形を示す。 $T_0=10 \mu\text{s}$ 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。

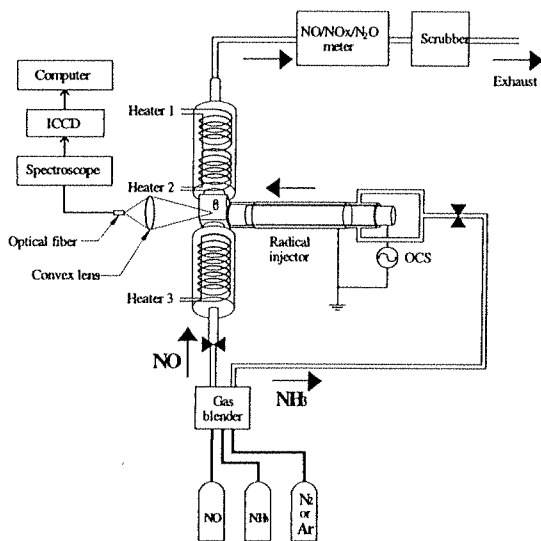


Fig.1 実験装置概略図

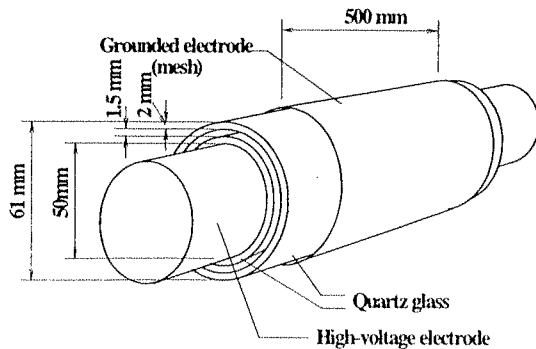


Fig.2 ラジカルインジェクターのスケール

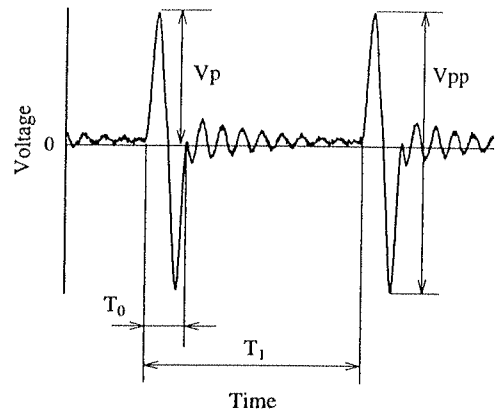


Fig.3 OCS 電源電圧波形

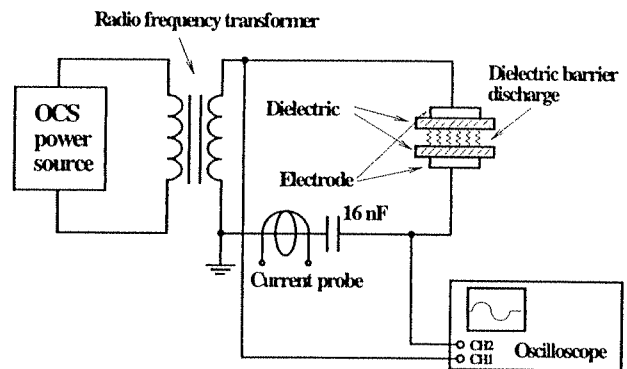


Fig.4 電氣的特性測定回路

2-3 電氣的特性の測定回路

NH_3 ガスの放電エネルギー特性を測定するための回路を Fig.4 に示す。図中の 16 nF のコンデンサは移動電荷量測定のためのものである。 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-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。

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

$$\Delta E = 2V^* \Delta q \quad (3)$$

ここで、 V^* はギャップの平均的な放電維持電圧と呼ばれるものであり、放電期間には平均値としてこの電圧が保たれていることになる。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 V - Q Lissajous 図を作成して、その面積から求めた[7]。放電エネルギーに周波数を乗ずることで、投入電力を算定した。

3. 実験結果

3-1 電気的特性

(a) 放電電力の印加電圧依存性

ラジカルインジェクター内のプラズマはフィラメント放電をとまなわないグロー状の放電となっていることが目視から確認された。また電流波形からも、フィラメント状の微小放電を示すスパイク状の放電電流は確認できず、ラジカルインジェクター内の放電はグロー状の放電になっていることがわかった。

Fig. 5 に Ar 希釈 0.6 % の NH₃ を 1.90 l/min、ギャップ間放電電圧が 8 kV のときの V-Q リサージュ図を示す。典型的な誘電体バリア放電で見られる平行四辺形ではなく、図中の A から電圧が上昇し始めて、放電開始電圧に達するとリサージュ図の傾きが増加する。傾きは誘電体、ギャップの合成容量なので、放電時には傾きが大きくなる。リサージュ図の傾きより、B-C、D-E そして F-A で放電し一周期が終わる図形になっており、3 箇所放電していることがわかる。これは OCS 電源の電圧波形が Fig. 3 に示したように、連続の交流電源ではなく 1 周期が正弦波 10 μs の間欠パルス電圧のためである。

Fig. 6 に正弦波 1 周期あたりにあられる 3 箇所の放電時間の和と、1 周期あたりにプラズマに投入されるエネルギーを印加電圧に対して示す。図から放電時間の和は、印加電圧 12 kV 以上において約 6 μs で飽和しはじめるが、それまでは印加電圧に対して直線的に上昇し、図中に示した 1 周期当たりの投入エネルギーは印加電圧に対して直線的に上昇することがわかる。これは電極に誘電体を介在しているために、放電ギャップ間の放電維持電圧は放電中常に一定となり、12 kV までの印加電圧では投入エネルギーの直線的増加は放電時間の増加であることを示している。更に放電時間が 6 μs で飽和した後、印加電圧を上昇するとプラズマ内で電離、解離が進み、放電管内が絶縁破壊しアーク状の輝線が発生するため安定した放電が得られなくなる。今回の実験の主要な結果は、印加電圧 12 kV 以下、すなわち、印加電圧の増加による投入エネルギーの増加が放電時間に比例している場合のものである。

(b) 放電電力の繰り返し数依存性

繰り返し数を変化したときの投入エネルギー、放電電力の変化を Fig. 7 に示す。パルス 1 周期あたり、放電管に投入されるエネルギーはほぼ一定であり、放電電力は繰り返し数に比例することがわかる。

3-2 Ar 希釈 NH₃ ガスを用いた NO_x の除去

(a) 反応温度の影響

Fig. 8 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の器壁をヒーターで加熱することにより、ラジカル混合部分を 350 から 600 °C 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

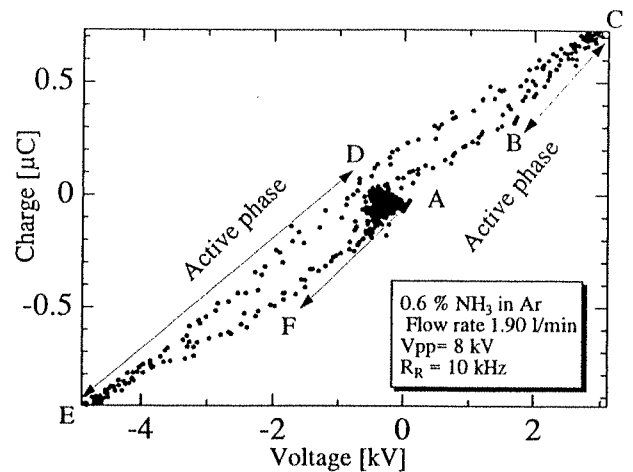


Fig.5 Ar 希釈 0.6% NH₃ の V-Q リサージュ図

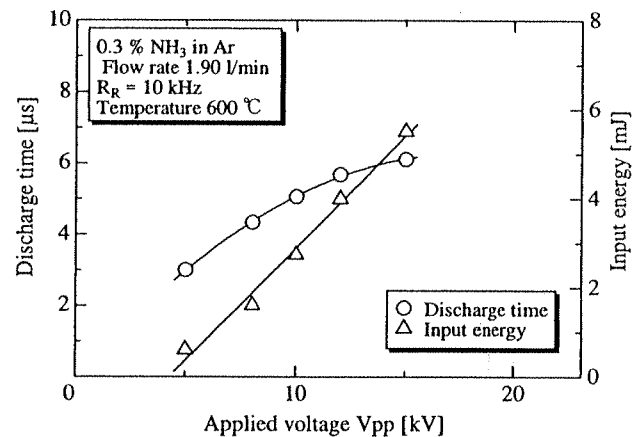


Fig.6 印加電圧 V_{pp} に対する放電時間、投入エネルギー

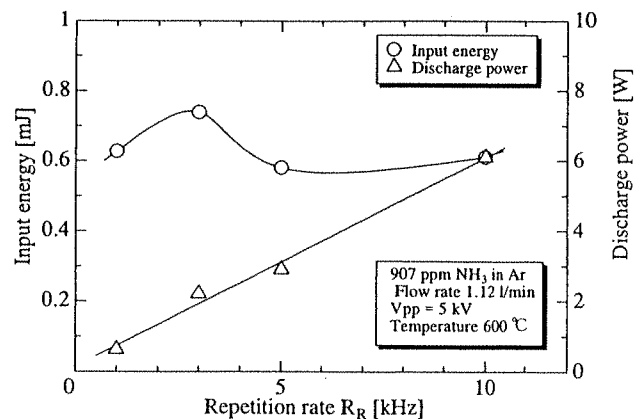


Fig.7 繰り返し数 R_R に対する投入エネルギー、放電電力

550 °C において完全に分解した。プラズマを用いない従来の NO と NH₃ の熱反応のみによる脱硝では、ガス温度 950 °C 以上において NH₃ は分解されはじめ、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[8]。今回の実験では600℃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の放電を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り生成されたラジカルによると考えられる。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。

以下の結果は反応温度600℃におけるものである。

(b) NO除去のNH₃流量依存性

NH₃ガスの流量を1.12 l/minから3.40 l/minまで変化させ、放電領域の各々の平均滞留時間における印加電圧V_{pp}に対するNO除去率をFig. 9に示す。NH₃ガスの平均滞留時間を変化させても、平均滞留時間に対して1回のパルス正弦波の放電時間は数μsとはるかに短いものであることから、放電状態にはほとんど影響を与えず、プラズマに投入されるエネルギーは一定である。結果より、放電管内のガスの滞留時間の減少によるNO除去率の変化は印加電圧すなわち、1回のパルス中での放電時間の増加によってある程度カバーされることがわかる。NO除去率の値は、平均滞留時間が3.06 sのとき放電開始電圧に近い低電圧で最も高く、放電時間が短いプラズマ中に長時間さらされることにより最も効果的にラジカルが生成されると考えられる。

以下の結果はNH₃平均滞留時間3.06 s、流量1.12 l/minの条件下で得られたものである。

◎ NO除去のNH₃濃度依存性

5種類のNH₃濃度において印加電圧V_{pp}を変化したときのNO除去率をFig. 10に、エネルギー効率をFig. 11に示す。濃度が高くなるにつれてNO除去率も上昇し、NH₃濃度2720 ppmにてNO除去率100%を達成したが、それに従い最適電圧も上昇した。つまりエネルギー効率のグラフよりNH₃濃度1100 ppm、3 kVにて約55 g/kWhの高いエネルギー効率が達成された。

低い印加電圧ほど高いエネルギー効率を得られる機構はつぎのように考えられる。アンモニアラジカルを最もエネルギー効率良く生成するには電子衝突のみによってNH₃を解離すべきであり、そのためには放電エネルギーをできるだけ電子のみにあてイオンの加速に供給しないことが望ましい。この点から1回のパルス中での放電時間の短い低い印加電圧がエネルギー効率を高めることになる。

すなわち、低印加電圧でのラジカル生成が可能な低濃度のNH₃の混入は、低い放電電力でラジカルを生成する上で効果的であるのみならず、放電開始印加電圧を大きく低下させるという点からもエネルギー効率を高める上で有効に作用していると考えられる。

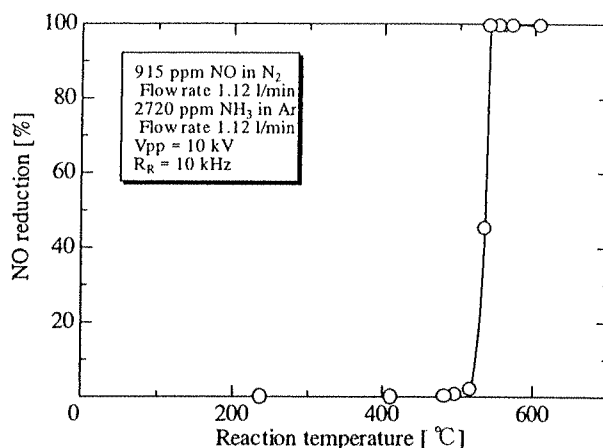


Fig.8 反応温度に対するNO除去率

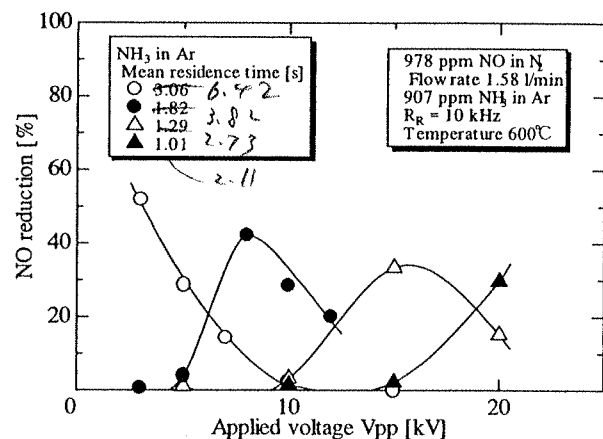


Fig.9 NH₃/Ar各流量における印加電圧V_{pp}に対するNO除去率

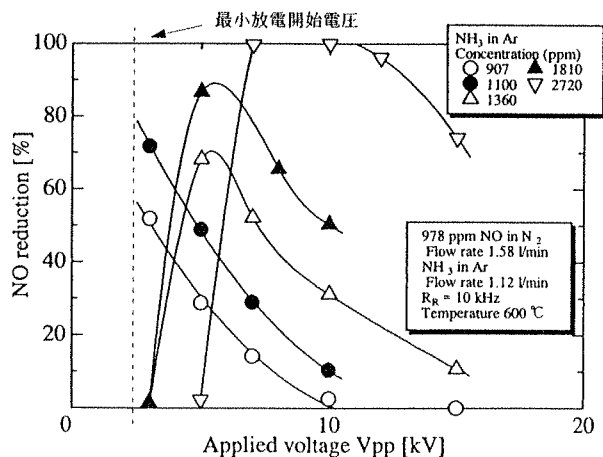


Fig.10 NH₃/Ar各濃度における印加電圧V_{pp}に対するNO除去率

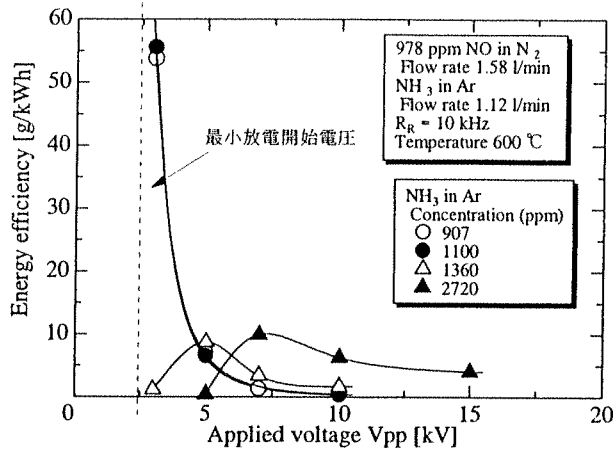


Fig.11 NH₃/Ar 各濃度における印加電圧 V_{pp} に対する NO 除去のエネルギー効率

(d) NO 除去の放電電力依存性

Fig. 12 に濃度 907 ppm の NH₃ ガスを用いたときの NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率を印加電圧 V_{pp} に対して示す。NO 除去率は印加電圧 V_{pp} の最小値付近、すなわち、放電開始直後の印加電圧 2.5 kV において最大となり、エネルギー効率の最大値 120 g/kWh を示す。それ以上に印加電圧を増加してエネルギーを投入すると、NO 除去率およびエネルギー効率はそれともなって減少する。Fig. 13 に NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率を繰り返し数 R_R に対して示す。印加電圧のときと同様、繰り返し数増加にともなって NO 除去率とエネルギー効率は減少する。以上、繰り返し数、印加電圧の増加にともなって、NO 除去率とエネルギー効率は相似した減少傾向を示す。

印加電圧変化では、Fig. 6 に示されるように放電中ギャップ間に印加される電圧は一定のため、印加電圧を増加すると、放電時間が増加することにより放電電力は増加する。繰り返し数を変化した時は、Fig. 7 に示されるようにパルス正弦波 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のため、放電電力は繰り返し数の増加に比例して増加する。したがって、NO 除去率は放電時間の増加による放電電力に影響を受けると考えられる。Fig. 14 に印加電圧、繰り返し数変化による NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率を放電電力に対して示す。ここに見られるように印加電圧と繰り返し数を変化した時の NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率は、放電電力のみによって相関されることがわかる。

以上の結果より低 NH₃ 濃度における放電開始電圧に近い低電圧の有効性が確認された。Fig. 14 より放電電力の増加に対する NO 除去の減少は、そのようなプラズマ中では NH₃ が NH や N、H という原子レベルまで解離されていることが考えられる。すなわち、本実験において放電電力が高すぎる場合、脱硝に有効である NH₂ ラジカルが少なくなっていることが推測される。そのような場合、反応管に NH₃ を流し込み、ラジカルインジェクターから注入されるアン

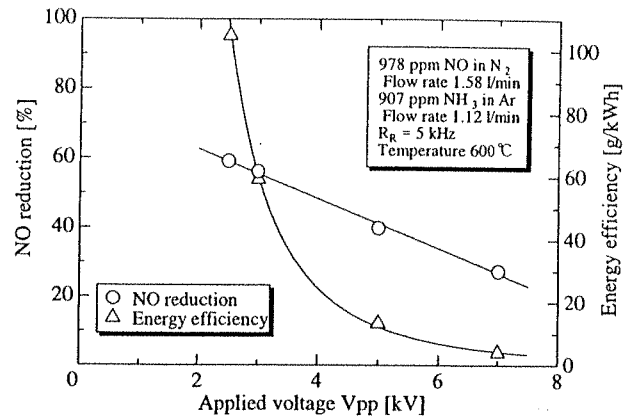


Fig.12 印加電圧 V_{pp} に対する NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率

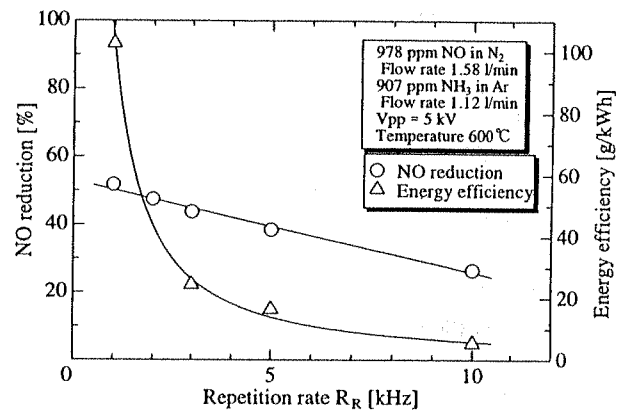


Fig.13 繰り返し数 R_R に対する NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率

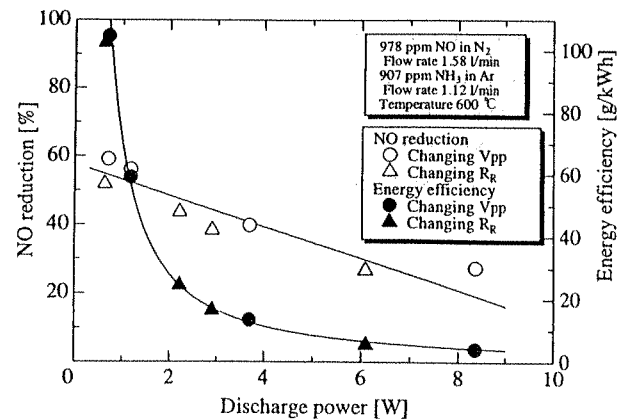


Fig.14 放電電力に対する NO 除去率

モニアラジカルを衝突させることにより脱硝に有効な NH₂ ラジカルを生成でき、NO 除去率の向上を図ることができるのではないかと考えている。

4. まとめ

誘電体バリア放電によってアンモニアラジカルを生成し、NO を含む模擬ガスに注入することによる脱硝方法の有効性について検討した。その結果以下の結論を得た。

1. ラジカルインジェクター内にはグロー放電が発生しており、印加電圧を増加したとき放電時間はそれに伴って直線的に増加する。また繰り返し数を増加したときはパルス1周期あたりの投入エネルギーは一定で単位時間あたりの電力は繰り返し数に比例して増加する。
2. プラズマによりアンモニアラジカルを生成すれば、NH₃ の熱分解によるラジカル生成反応より低い反応温度 600℃においてラジカルによる NO の還元反応が進行する。
3. NH₃ 流量および濃度が低くなるにつれ最適印加電圧も低くなり、NO_x 除去のエネルギー効率が上昇する。したがって印加電圧が放電開始電圧に近づく NH₃ の低濃度、低流量が有効である。
4. NO 除去率の印加電圧と繰り返し数依存性は放電電力のみで相関される。

ラジカル注入法による本 NO_x 処理法は、低濃度の NO_x にも対応でき、装置のスケールアップが容易であること、NO 除去の高いエネルギー効率を得られる見込みがあることなど、高効率脱硝システムとして有望であることがわかった。エネルギー効率のさらなる向上のためには、分光観測などを利用したラジカルの種類と生成量を定量的取扱いにより、反応管に送り込むラジカルの種類と量を最適にし得るラジカルインジェクターの構造およびその操作条件の解明が必要である。

+--+--+--+--+ 参考文献 +--+--+--+--+

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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 NO in N₂", IEEE Trans. Plasma Sci., 1995, 23, pp. 679-687.

- [6] J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona Discharge Processes", IEEE Trans. Plasma Sci., 1991, 19, pp. 1152-1166.
- [7] 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, 1969, 698.
- [8] 工藤, 「燃焼ガス中の NO_x の反応機構および制御に関する研究」, 室蘭工業大学修士論文, 1993.

原稿受付日

平成 13 年 11 月 16 日

