

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

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

2002年3月14日

社団法人 電 気 学 会

東京都千代田区五番町6-2

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

長尾 一聖、行村 建 (同志社大学)、神原 信志 (出光興産(株))、丸山 敏朗 (京都大学)

Optimum Values for De-NOx by Dielectric Barrier Discharge

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

Abstract 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. Discussions were also made on optimum gas concentration flow rate applied voltage and repetition rate for de-NOx.

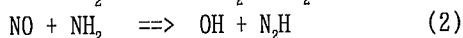
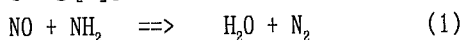
キーワード：誘電体バリア放電、NOx 処理、アンモニアラジカル

Keywords: Dielectric barrier discharge, NOx 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、世界のトップレベルにある。より一層の環境負荷低減のために2010年Three Ten (NOx ≤ 10ppm, SOx ≤ 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、NOx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、従来の脱硝方法に比較して、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。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を開発してきた[1]。

NOの分解には次のような還元反応が有効であると総括されている[2]。



NOの分解に有効なNH₂ラジカルはプラズマ中ではNH₃の電子衝突により生成される。加熱プロセスとプラズマプロセスの併用により加熱のみのプロセスに比べて低温での処理が可能となる。

プラズマを利用した脱硝法ではNOxを含む排ガスをプラズマ中に通過させプラズマ化し処理するものが多い。この場合、装置の大型化(スケールアップ)が困難であり、プラズマの発生に伴う電力の過大な消費は避けられない。さらに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。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、スケールアップが容易、低電力消費の装置構成が可能であって、簡単な構成で経済性に優れた実用装置とす

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(無声放電)である[1][3]。他の放電形式としてパルスコロナ放電[3-5]、沿面放電[6]などがあるが共通して大気圧非平衡プラズマである。後2者ではNOxをもプラズマ化される方式である。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、耐高温特性に優れた脱硝装置とすることができる。

本報告では、一連の研究に引き続き、ラジカル注入による高効率脱硝を目的として脱硝を最適するパラメータの検討を行った。

2. 実験方法

2-1 実験装置

実験装置の概略をFig.1に示す。NOガスはN₂希釈で978 ppm、915 ppmと908 ppmである。NH₃ガスはAr希釈800 ppmから1%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する。NOガスを流量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する。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NOx-N₂O測定装置(堀場製作所製ES-C510SS、VIA-510型)により、NO、NOx (NO+NO₂)、N₂O濃度を測定した。なお、反応管から排出される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。

NO分解のガス温度の影響を調べるためNOガスの温度を230~600 °Cの範囲で変化させた。加熱用のヒーターは、図

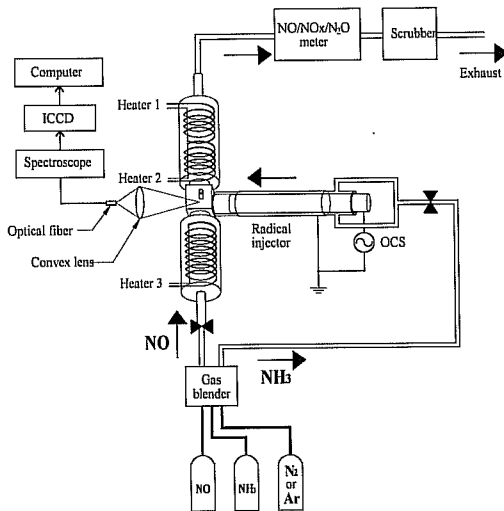


Fig. 1 実験装置概略図

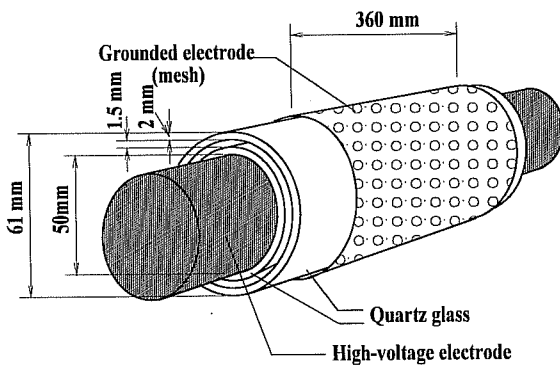


Fig. 2 ラジカルインジェクターのスケール

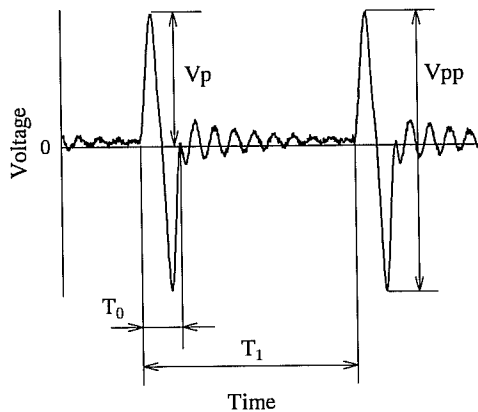


Fig. 3 OCS 電源電圧波形

に示すように、NOの導入部、ラジカル注入直後、NO排出部の3箇所のそれぞれの管内に設置した(図中Heater 1~3)。
2-2 ラジカルインジェクター

Fig. 2は放電管の構造を示す。同軸円筒の内部電極(直径50 mm、SUS304型)とメッシュ電極(鉄製メッシュ、接地)からなり、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)が同軸状に設置される。

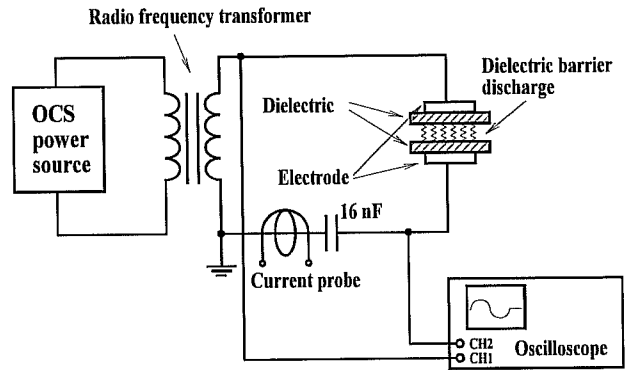


Fig. 4 電気的特性測定回路

誘電体間は1.5 mmのギャップであり、この部分で誘電体バリア放電を発生させる。電極は間欠パルス電圧印加の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. 3にその電圧波形を示す。周期 $T_0=10 \mu s$ を一定の繰り返し時間 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_1 に相当する。印加電圧値の最大値と最小値の差を V_{pp} として定義した。

2-3 電気的特性の測定回路

放電回路をFig. 4に示す。OCS電源の出力は、高周波トランスにて昇圧され、放電電極に印加される。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)の関係を用いて誘電体バリア放電にて消費されるエネルギーが求められる。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_0 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

$$E = \int_{t=0}^{t=T} V_g(t) \times I(t) dt \quad (3)$$

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(3)は、

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

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、

$$q(t) = C_q V_q(t) \quad (5)$$

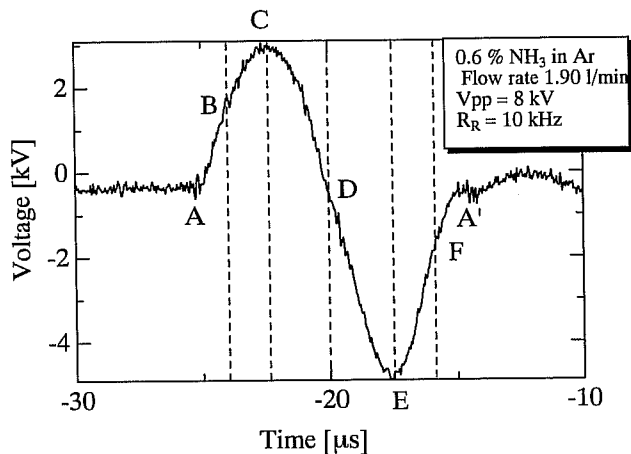


Fig.5 電圧波形

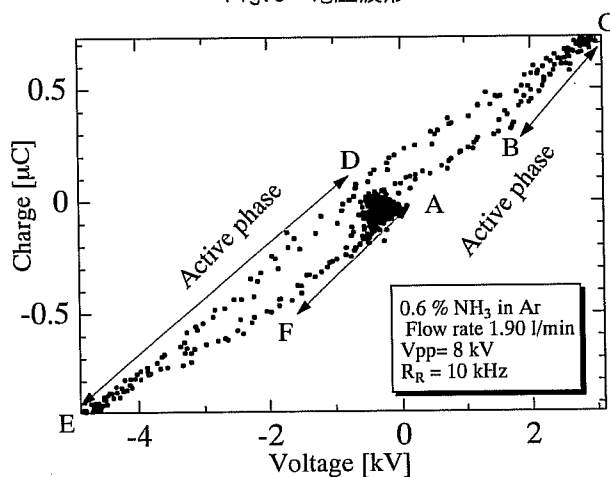


Fig.6 Ar希釈0.6%NH₃のV-Qリサージュ図

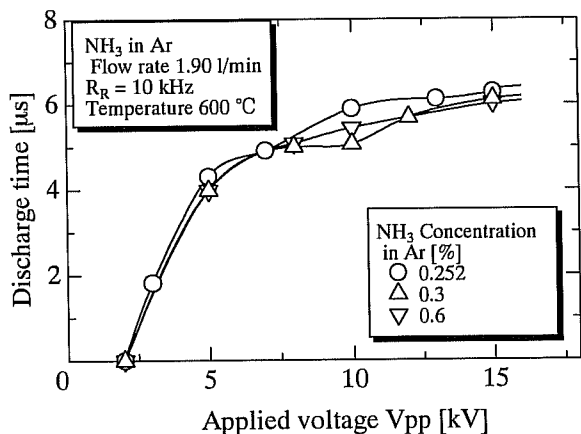


Fig.7 3種類のNH₃濃度でのVppに対する放電時間

で求められるため、式(4)は

$$E = C_q \int_{t=0}^{t=T} V_g(t) d(V_q(t)) \quad (6)$$

となる。したがって、実験により各時間における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

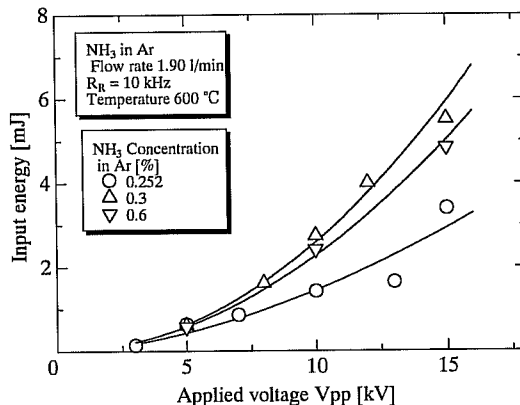


Fig.8 3種類のNH₃濃度での印加電圧Vppに対する投入エネルギー

周期あたりのエネルギーが計算される。単位時間当たりの消費電力Wは投入エネルギーEにR_Rを乗ずることで求められる。

3. 実験結果

3-1 電気的特性

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。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淡い放電である。電圧波形の観測例をFig.5に示す。

Fig.6にAr希釈0.6%のNH₃を流量1.90 l/min、Vpp 8 kVとしたときのV-Qリサージュ図を示す。電圧波形の観測例をFig.5に示す。図中A-FはFig.6のA-Fに相当する。基本的には放電域と無放電域からなる平行四辺形をなす特性を示すが、パルス電圧の印加のため、電圧の立ち上がり時においてずれが生じる。図中のAから電圧が上昇し始める(A~B間)。Bにて放電が開始し傾きが大きくなる。特性の傾きは誘電体とギャップの合成容量を表し、放電期間では傾きが大きくなる。B-C、D-E及びF-Aの3箇所ですでに放電することがわかる。3箇所の放電は印加電圧波形中が間欠パルス電圧であることに基づく。

Figs. 7, 8に、0.252、0.3、0.6%のNH₃濃度における正弦波1周期あたりにあられる3箇所の放電時間の和および1周期あたりのプラズマにて消費されるエネルギーとVppとの関係を表す。放電時間の和は、印加電圧5 kV付近までは印加電圧に対して直線的に増加し、その後増加が鈍り12 kV以上において約6 μsで飽和する。これはパルス1周期の時間の60%に相当する。1周期あたりの投入エネルギーは印加電圧の増加に伴って大きくなる。本観測範囲内の印加電圧(~15kV)では放電維持電圧は一定であるため、投入エネルギーの増加は放電時間の増加であることを示している。さらに印加電圧を上昇するとプラズマ内で電離、解離が進み、放電には輝線状プラズマを伴いエネルギー消費が増える。

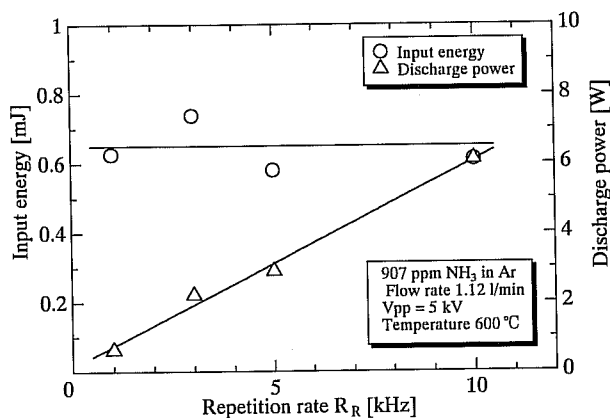
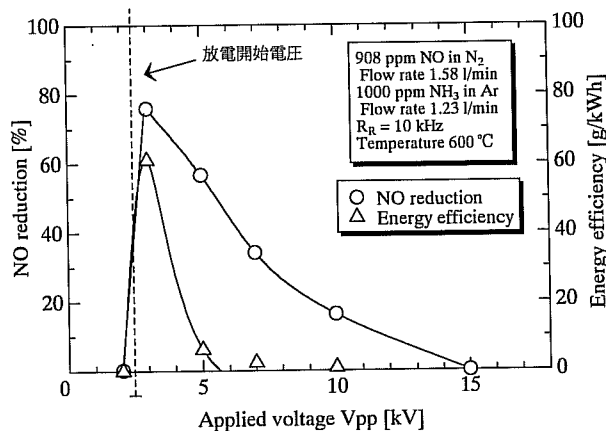


Fig. 9 繰り返し数に対する投入エネルギーと放電電力



(a) NH₃ 1000ppm

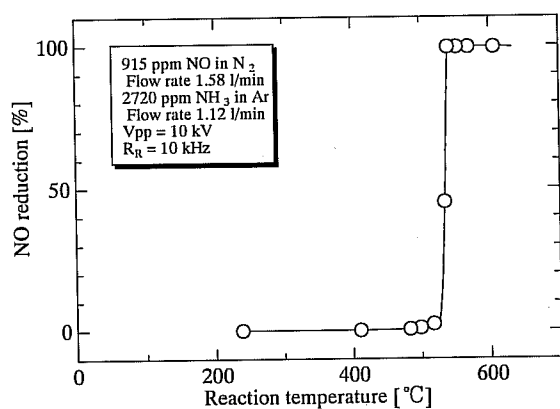


Fig. 10 反応温度に対するNO除去率

本論文の結果は、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である。

R_R を変化したときの投入エネルギーと放電電力の変化を Fig. 9 に示す。同一の印加電圧の下では、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、結果として、放電電力は R_R に比例する。

3-2 反応温度の影響

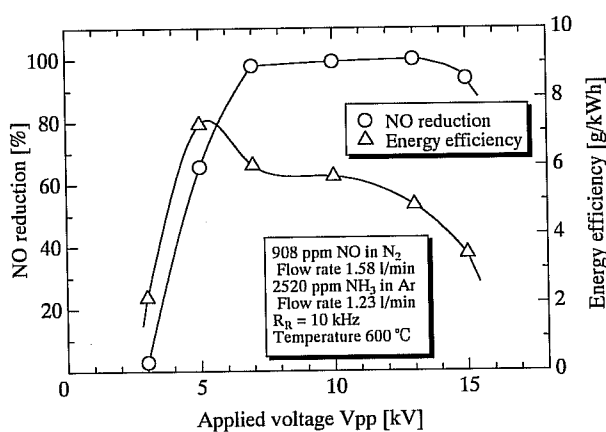
Fig. 10 はプラズマを併用したときの反応温度に対する NO 除去率を示す。NO は 500 °C 付近より分解が始まり、約 550 °C 以上の温度においてほぼ 100 % となる。放電をしていない状態では NO は除去されない。ラジカルの生成にはプラズマが大きく寄与することがわかる。プラズマを用いない従来の NO と NH₃ の熱反応のみによる脱硝では、おおむね 1000 °C 以上の温度領域において NH₃ が分解されて NH₂ が示されている [2]。プラズマ使用により処理の低温化が図られる。

3-3 NO 除去の最適化

NO の除去に寄与するパラメータの検討を行った。ここでは、印加電圧、NH₃ 滞留時間、NH₃ 濃度、OCS パルスの繰り返し周波数について除去の最適値を図った。反応温度 600 °C とした。

(a) 印加電圧

Fig. 11(a) は、NO 除去率及び除去効率の印加電圧依存性



(b) NH₃ 2520ppm

Fig. 11 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

を表す。ここで除去効率とは単位エネルギーあたりの NO 除去重量(単位 g/kWh)を指す。NH₃ の濃度は 1000 ppm である。図より NO 除去率は、 $V_{pp} = 3$ kV 付近で最大となる。これは放電開始電圧よりわずかに高い値である。低電圧側では電圧の印加と共に急激に増加し高電圧側ではゆるやかに減少する。除去効率は約 3kV において最大となる。

Fig. 11(b) は、NH₃ 濃度 2520 ppm の場合である。 $V_{pp} = 7 \sim 15$ kV の比較的広い範囲で除去率は 100 % となり、 $V_{pp} < 5$ kV 及び $V_{pp} > 15$ kV のいずれの電圧領域においても減少する。この場合、 $V_{pp} = 5$ kV においてエネルギー効率は最大となるが、NH₃ 濃度 1000 ppm の場合に比べて約 1/10 程度の低い値となる。放電開始電圧はそれ程の変化はない。したがって、NH₃ 濃度 2520 ppm の場合は、ラジカルの生成に過大なエネルギーが必要であることを示しており、高電圧の印加により達成される。すなわち、高電圧領域における NO の除去は、同時にプラズマへの投入エネルギーも増加し、結果としてエネルギー効率は低下する。

いずれの場合も、使用した 2 種の NH₃ 濃度に対し NO の除去率及び除去効率は最適(最大の値を示す)となる印加電圧が存在する。

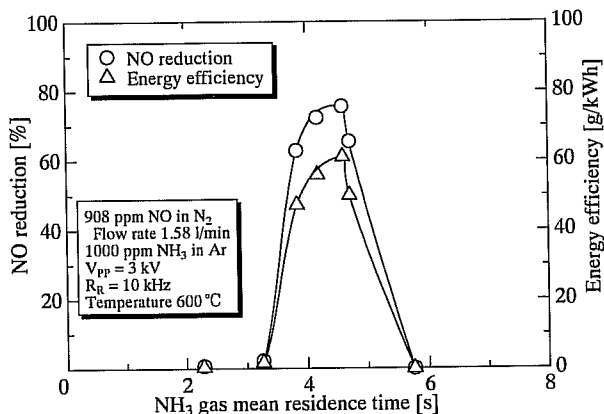


Fig. 12 流量に対するNO除去率及びエネルギー効率

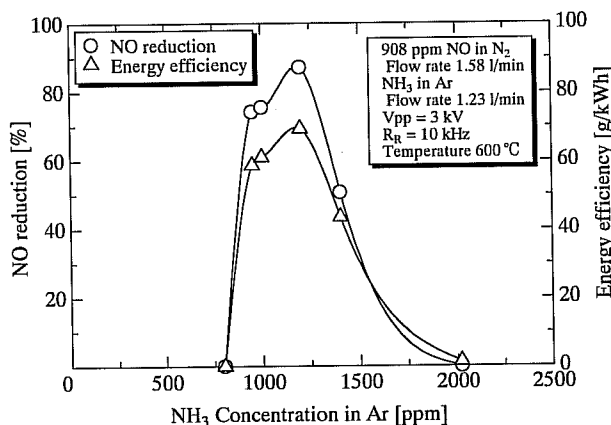


Fig. 13 Ar希釈NH₃濃度に対するNO除去率、エネルギー効率

(b) NH₃ 流量

Fig. 12はラジカルインジェクタ内のNH₃の滞留時間に対するNO除去率と除去効率を表す。滞留時間はラジカルインジェクタ内のNH₃の流量を変化させた。ここで、V_{pp} = 3 kV、R_R = 10 kHzである。図よりわかるようにNO除去率及び除去効率いずれも最大となる滞留時間(流量)が存在することがわかる。図の場合、約4.6秒である。

(c) NH₃ 濃度

Fig. 13はNH₃濃度に対する結果である。ここで、流量1.23 l/min(滞留時間4.60秒)、V_{pp} = 3 kVである。NH₃濃度1200 ppmのとき、NO除去率及び除去効率は、最大となり、それぞれ、90%、70 g/kWhである。

(d) 繰り返し数

(b)から(d)の最適条件NH₃濃度1200 ppm、流量1.23 l/min、V_{pp} = 3 kVを用いた。NO除去率、エネルギー効率をFig. 14に示す。この結果、NO除去率及び除去効率のいずれもR_R = 5 kHz(デューティ比5%)において最大となることがわかる。結果として最大エネルギー効率140 g/kWhが得られた。低濃度(200ppm)においては380g/kWhの処理[8]も行われているが、本研究の場合908ppmの高濃度における結果であり、本手法のラジカルインジェクションにより、高効率脱硝が可能であることが明らかになった。

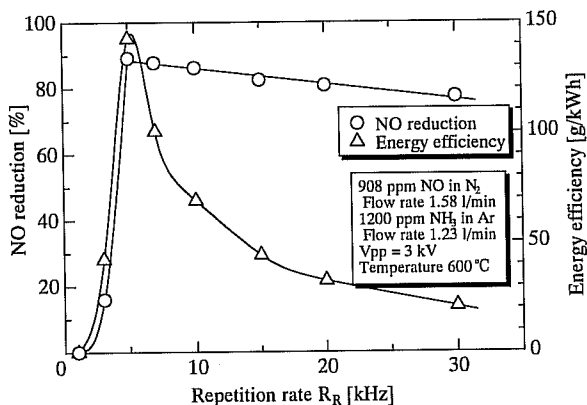


Fig. 14 繰り返し数R_Rに対するNO除去率とNO除去のエネルギー効率

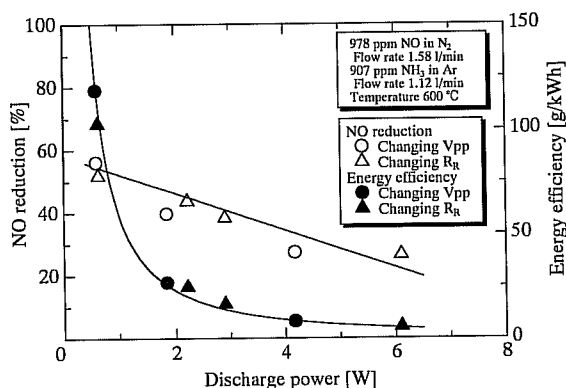


Fig. 15 放電電力に対するNO除去率

3-4 NO除去における相似性

Fig. 15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除去効率は、放電電力によって相似性を有することがわかる。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の原子レベルまで解離されていると考えられる。過大な放電電力では、脱硝に有効であるNH₂ラジカルが少なくなっていることを表す。

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を行い、脱硝効率の最適化を図った。この結果、NO濃度1000ppmにおいて140g/kWhのエネルギー効率を得ることができた。

ラジカル注入法による本NOx処理法は、低濃度のNOx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.Nishida, K.Yukimura, S.Kambara, T.Maruyama:
“Reduction of nitrogen oxide in N_2 ny NH_3 using
intermittent dielectric barrier discharge”,
J.Appl.Phys., 90, 2672 (2001).
- [2] M.Votsmeier, S.Song, R.K.Hanson, and C.T.Bowman:
“A shock tube study of the product branching ratio
for the reaction $NH_2 + NO$ using frequency-modula-
tion detection of NH_2 ”, J.Phys.Chem.A., 103, 1566
(1999).
- [3] 例えば 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 N_2 ”, IEEE Trans. Plasma Sci., 23, 679, (1995)
- [4] 例えば J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto,
“Corona Discharge Processes”, IEEE Trans. Plasma
Sci., 19, 1152, (1991).
- [5] 例えば 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., 30, 856(1994).
- [6] 例えば 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., 29, 781,
(1993).
- [7] J. S. Chang, 「大気汚染物質の環境対策技術の現状と
課題」 応用物理., 69, 3, (2000).