

アンモニアラジカルインジェクション方式NO処理における除去効率

行村 建、長尾 一聖、山本 極(同志社大学)、神原 信志(出光興産株)

NO reduction efficiency using injection of ammonia radicals produced
by the intermittent dielectric barrier discharge

Ken YUKIMURA, Issei NAGAO, Kiwamu YAMAMOTO (Doshisha University),
Shinji KAMBARA (Idemitsu Kosan Co.)

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、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

大気汚染物質として事前処理が求められている窒素酸化物は自動車、ディーゼル発電、ガスタービンあるいは石炭火力発電所においても排出される。従来より、大気圧誘電体バリア放電、パルスコロナ放電、沿面放電などのプラズマによるエネルギーが処理のために主あるいは従として用いられ、窒素酸化物の分解に供されてきた。従来の脱硝法では窒素酸化物を含む排気ガスをプラズマ化し、処理されるものが多い。われわれは石炭火力発電に伴う排ガスの処理を主たる目的とするが、スケールアップ可能な装置構成とすることにより、他の装置などへの適用も考えている。そのためには窒素酸化物の流れの領域とは別の場所にて分解のためのラジカルのみプラズマ中にて生成し、窒素酸化物の雰囲気中に注入するラジカルインジェクション脱硝法を開発してきた[1]。

この結果、小エネルギーにより窒素酸化物の分解が可能であり、プラズマに注入したエネルギーに対し、140g/kWhの高効率脱硝法とすることができた。

本研究では、一連の研究に引き続き、ラジカルインジェクション法による脱硝法について研究を行った成果であり、窒素酸化物(NO)の除去効率について検討した。この結果、本方式ではNO除去率に対し、エネルギー効率は正特性を有することがわかった。

2. 実験方法

2.1 実験装置

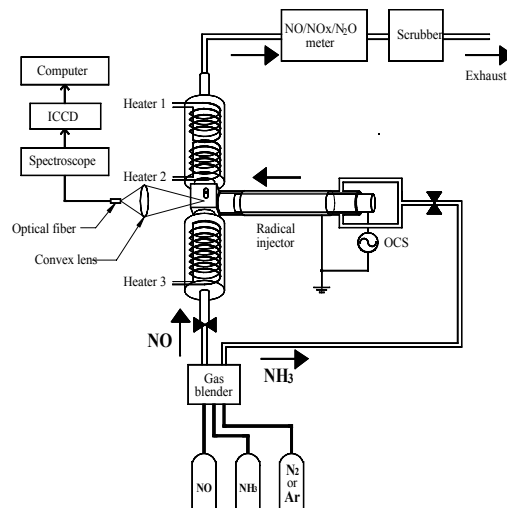


図1 実験装置

Fig.1 Experimental facilities.

実験装置の概略を Fig.1 に示す。NO ガスはN₂ 希釈で 900 ~ 1000 ppm 程度である。NH₃ ガスは Ar 希釈 1000 ppm から 2500 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

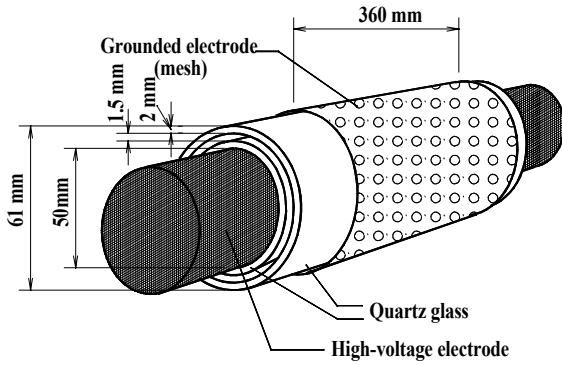


図2ラジカルインジェクタ
Fig.2 Radical injector.

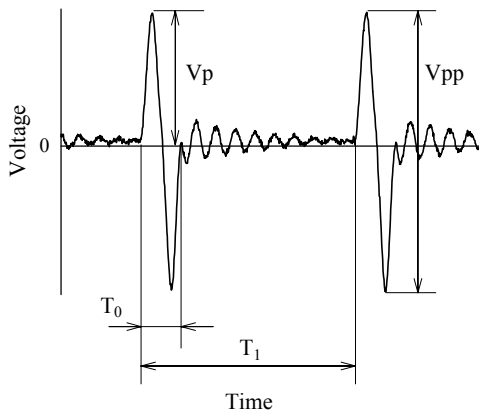


図3 1サイクル正弦波電圧波形

Fig.3 One cycle sinusoidal voltage waveform.

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ガスの温度は600一定である。加熱用のヒーターは、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(石英)が同軸状に設置される。誘電体間のギャップ長は1.5 mmであり、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T₀=10 μsを一定の繰り返し時間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}として定義した。

2.3 電気的特性の測定回路

プラズマの発生回路をFig.4に示す。OCS電源の出力は、高

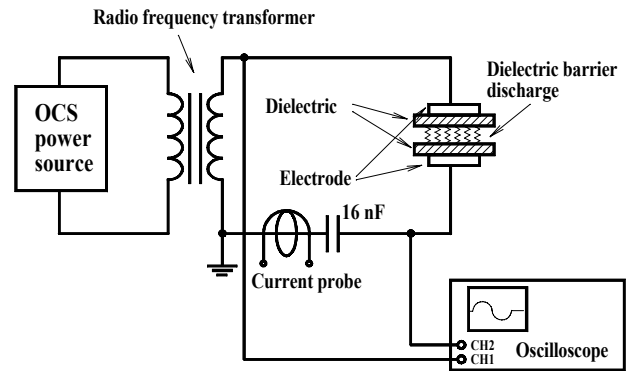


図4 プラズマの発生回路

Fig.4 Electrical circuit for plasma generation.

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、放電電流による累積電荷が測定される。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_b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E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、

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

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はEにR_rを乗ずることで求められる。

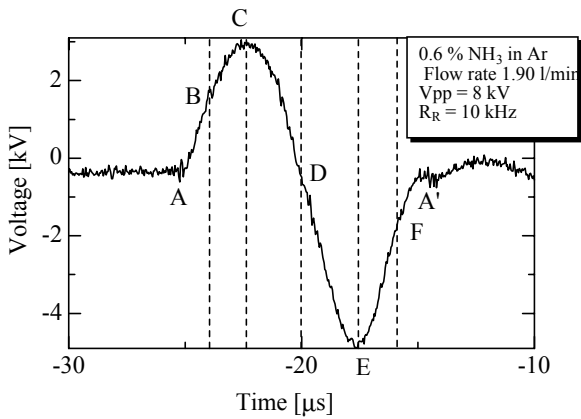


図5 電圧波形
Fig.5 Voltage waveform.

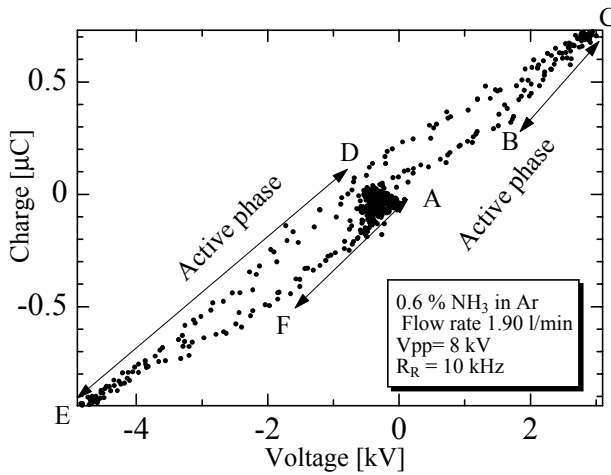


図6 Ar 希釈0.6%NH₃のV-Qリサージュ図
Fig.6 Lissajous figure for the DBD plasma in 0.6% ammonia diluted with argon.

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うろ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されず、うろ状の淡い放電である。電圧波形例を 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としたときの印加電圧-累積電荷リサージュ図を示す。図中A~FはFig.5のA~Fに相当する。基本的には放電域(図中、Active phase)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、図中のAから電圧が上昇し始め(A~B)、ずれが生じる。

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。

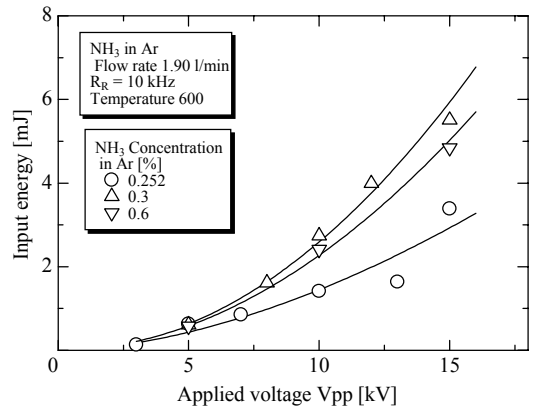


図7 3種類のNH₃濃度での印加電圧Vppに対する投入エネルギー

Fig.7 Input energy in the DBD plasma in one cycle as a function of applied voltage for three ammonia concentrations.

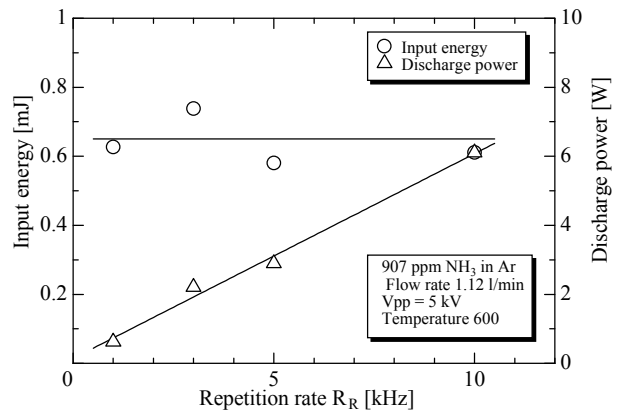


図8 繰り返し数に対する投入エネルギーと放電電力

Fig.8 Input energy and discharge power as a function of a repetition rate of OCS power source.

Fig. 7 に、0.252、0.3、0.6%のNH₃濃度における正弦波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。1周期当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。RR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.8に示す。同一の印加電圧の下では、パルス1周期あたりに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RRに比例する。

3.2 NO除去率と投入エネルギー

アンモニア濃度1000ppmとしたとき、印加電圧に対するNO除去率とエネルギー効率をFig.9に示す。ここでNO除去率および除去効率は以下のように定義される

$$\text{NO除去率} = \frac{\text{反応管出口のNO濃度}}{\text{反応管入り口のNO濃度}} \times 100 (\%) \quad (7)$$

$$\text{エネルギー効率} = \frac{\text{除去されたNOの重量}}{\text{プラズマに投入されたエネルギー}} \times 100 (\%) \quad (8)$$

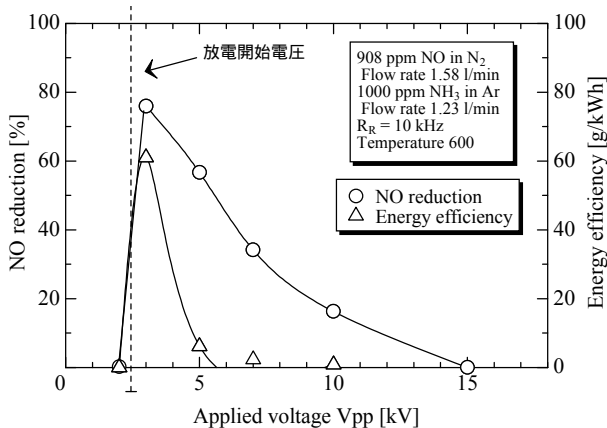


図9 アンモニア濃度 1000ppm の場合における NO 除去率およびエネルギー効率の印加電圧依存性

Fig.9 NO reduction and energy efficiency as a function of applied voltage for an ammonia concentration of 1000 ppm.

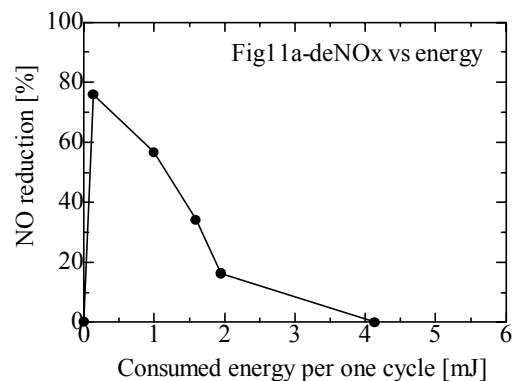
である。すなわちエネルギー効率とは単位エネルギーあたりの NO 除去重量 (単位 g / k W h) を指す。

$$\eta = B[\text{l/min}] \times 60 \times A[\text{ppm}] \times 10^{-6} \times \frac{30[\text{g}]}{22.4[\text{l}]} \times C[\%] \times 10^{-2} \times \frac{1}{D[\text{kWh}]} \quad (9)$$

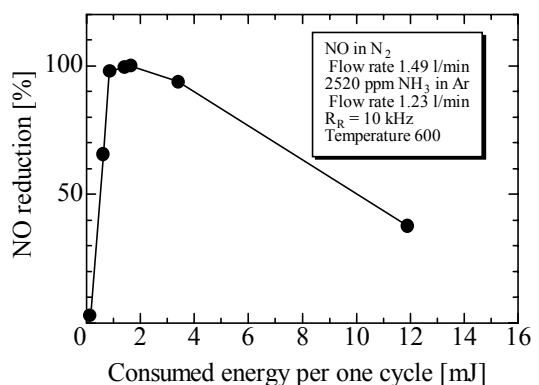
にて計算された。図より NO 除去率は、 $V_{pp} = 3$ kV 付近で最大となり、印加電圧の増加とともに緩やかに減少する。低電圧側では急峻に立ち上がる。NO 除去率が最大となる印加電圧 3kV は放電開始電圧よりわずかに高い値である。除去効率も約 3kV において最大となる。アンモニア流量および濃度の最適化とともにパルス電圧印加の割合について最適化を図った結果、NO 除去率はほぼ 100% で、140g/kWh が得られた。

このような高効率の除去が可能となる要因はラジカルのみ生成をプラズマにて行う結果、低エネルギーによる NO の処理が可能となるためである。プラズマの発生観点からは放電容器を小型化でき、印加電圧を小さくすることができる。

従来の研究の多くはプラズマの発生を NO 雰囲気中にて行うため、多くのエネルギーがプラズマ中に投入され、エネルギー効率は低下すると考えられる。また、Fig.9 の例を見てもわかるように高いエネルギー効率を示す印加電圧の領域は非常に限られており、図の場合わずかに放電開始電圧よりわずかに高い電圧であり、印加電圧のわずかな増加はエネルギー効率の急激な低下をもたらす。本研究ではラジカル生成を目的としてプラズマを発生させるため、ギャップ長が 1.5mm と小さくすることができ、2kV 程度の低い電圧により放電を発生させることができる。Fig.9 の結果を数値としてあげれば印加電圧 V_{pp} が 3kV においてエネルギー効率 60g/kWh が達成される。しかるに、 V_{pp} を 5kV とすると、No 除去率は約 80% から約 60% に低下するとともにエネルギー効率



(a) NH₃:1000 ppm



(b) NH₃:2520 ppm

図10 1サイクルあたりに消費されるエネルギーと NO 除去率との関係

Fig.10 NO reduction as a function of consumed energy per one cycle in the DBD plasma.

は 10 g/kWh 以下の値にまで低くなる。

Fig.10 は印加パルス電圧 1 サイクルあたりにプラズマに投入されるエネルギーと NO 除去率との関係を示す。(a)、(b) は、それぞれ、アンモニア濃度が 1000ppm および 2520ppm の場合であり、いずれも、希釈ガスはアルゴンである。いずれも、低エネルギーの消費により、最大の NO 除去率が得られており、エネルギーの増加とともに低下する。(a) の場合、約 0.14mJ (10kHz の繰り返しにおいて 1.4W) で 80% の除去率に達したあと、エネルギーの投入とともに NO 除去率は低下する。また、(b) では 1 ~ 2mJ (10kHz の繰り返しにおいて 10 ~ 20W) のエネルギーにおいて NO 除去率は 100% に達し、すべての NO が除去される点まで、投入エネルギーに応じて NO 除去率が大きくなる。しかるに、高濃度のアンモニアでは同一の NO 除去率を得るのに多くのエネルギーが必要となることがわかる。たとえば、Fig.10 の 2 種のアンモニア濃度において NO 除去率を 80% とすると、濃度 2520ppm の場合、1000ppm の場合に比べて約 6 倍のエネルギーが必要であり、エネルギー効率はこの倍数に応じて低下する。

我々は定常の正弦波電圧波形を用いるのではなく、1 周期

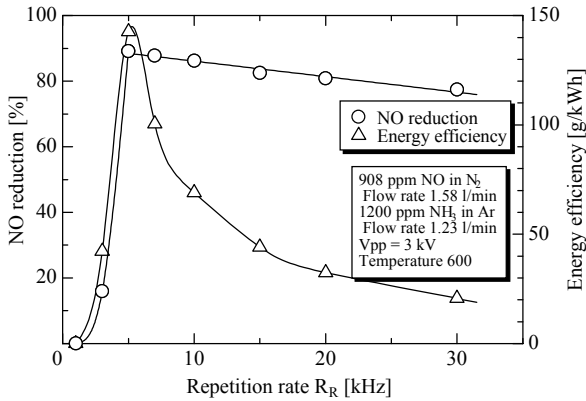


図 11 繰り返し数 R_R に対する NO 除去率と NO 除去のエネルギー効率

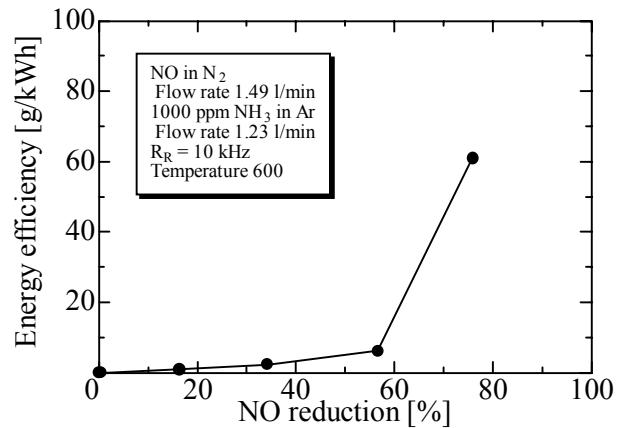
Fig.11 NO reduction and energy efficiency as a function of a repetition rate for an ammonia concentration of 1200 ppm.

のパルス電圧を用いている。Fig.11 は繰り返し率（ここでは 1kHz はデューティ比 1% に相当する）を変えた場合の NO 除去率とエネルギー効率を示す。図より明らかなように約 5kHz において NO 除去率およびエネルギー効率が最大となり、エネルギー効率として 140g/kWh が得られる。最適のデューティ比の存在についてはひとつには投入電力の最適化がされていると考えられるが、詳細は明らかでなく、現在検討中である。

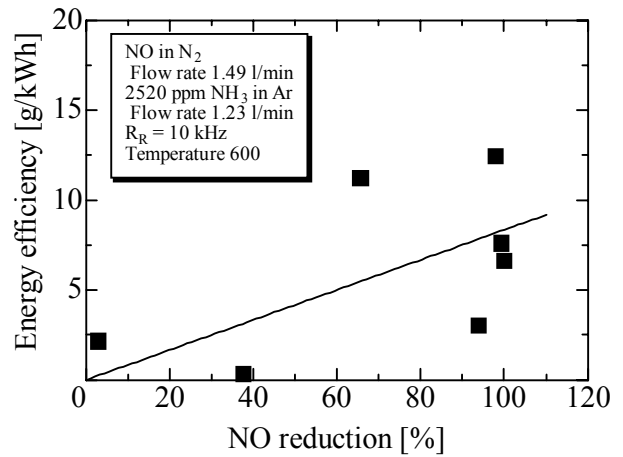
以上要するに、NO の除去について単位エネルギーあたりの除去量を増加させるためには効率のよいラジカルの生成を図ることが重要である。そのためには、放電の開始をもたらす程度の低い電圧での動作が有効である。アンモニアの濃度を变化させた場合、最適の NO 除去率での投入エネルギーは濃度の増加とともに大きくなる傾向がある。アンモニア濃度 1400ppm および 2520ppm では、それぞれ、1mJ、2mJ 付近（繰り返し 1kHz で、それぞれ、1W および 1.5W に相当）で最も高い NO 除去率が得られる。Fig.10 のアンモニア濃度 1000ppm では 1kHz において 0.13W 程度の低い値である。なお、アンモニアラジカル生成のための励起強度についてみるとプラズマ投入電力 1W は約 $10\text{kW}/\text{m}^3$ に相当し、エネルギーについては 0.13mJ に対し、約 $10^{-3}\text{kJ}/\text{m}^3$ に対応する。

3.3 NO 除去率とエネルギー効率

Fig.12 (a) および (b) は、アンモニア濃度が、それぞれ、1000ppm と 2520ppm におけるエネルギー効率と NO 除去率との関係である。いずれの場合も、NO 除去率が増加するにつれてエネルギー効率も大きくなる傾向を示す。また、2520ppm の場合は NO 除去率は 100% には達するが、エネルギー効率は 1000ppm の場合に比べて 1/6 程度である。これは単位重量の NO を処理するためにこの係数の逆数程度の多くのエネルギーが必要であることを示している。(a) の 1000ppm の場合、NO 除去率が 60% 以下では直線的に緩やかな正特性を示すが、60% から 80% の間ではエネルギー効率は急激に大きくなる。また、(b) の 2520ppm の場合、明確な正特性となる関係は描けないが、NO 除去率が 100% において 8 g/kWh とする直線特性が



(a) NH₃:1000 ppm



(b) NH₃:2520 ppm

図 12 エネルギー効率と NO 除去率の関係

Fig.15 Energy efficiency as a function of NO reduction for ammonia concentrations of 1000 ppm (a) and 2520 ppm (b).

得られる。いずれにしても本研究条件の範囲内では NO の除去にかかわる単位注入エネルギーあたりの処理量（エネルギー効率）は NO 除去率の増加に対し正特性を示すことがわかった。

4. まとめ

間欠型 1 サイクル正弦波電源により、同軸円筒誘電体バリヤ放電中においてアルゴン希釈アンモニアをプラズマ化し、生成されたラジカルを NO 流量中に入射し、NO の分解を行った。ラジカルインジェクタ内の放電はグロー状の淡い放電であり、フィラメンテーション放電を伴わない。パルス 1 周期の間に投入されるエネルギーはパルス間隔を変えてもほぼ一定であり、結果として投入電力は繰り返し数に比例する。放電開始電圧は 3kV と低く、高効率の脱硝法とすることができる。NO の除去率は電源電圧が放電開始電圧よりわずかに高い電圧のとき最大となり、同時にエ

エネルギー効率も最大となる。しかるに、高いエネルギー効率を示す印加電圧の領域は非常に限られており放電開始電圧よりわずかに高い電圧の領域のみである。この場合のプラズマに消費されるエネルギーはアンモニア濃度が1000ppmの場合、高々1W程度である。NOの除去に対するエネルギー効率はNO除去率との間に正特性の関係にあり、NO除去率の増加により、エネルギー効率は大きくなる。しかし、エネルギー効率はアンモニアの濃度に依存する。アンモニアの濃度が大きくなるとラジカル生成のためのエネルギーの消費が大きくなり、結果としてNO除去に対するエネルギー効率は急速に低下する。

結論としては放電開始電圧よりわずかに高い電圧を印加し、ラジカルの生成が容易なアンモニア濃度を見出すことにより、高効率脱硝が可能であるといえる。また高効率脱硝を満足する印加電圧の領域はそれほど広く分布するのではなく、非常に狭い電圧領域である。

+---+---+---+---+ 参考文献 +---+---+---+---+

- [1] M.Nishida, K.Yukimura, S.Kambara, T.Maruyama:
“Reduction of nitrogen oxide in N₂ ny NH₃ 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 NH₂ + NO using frequency-modulation detection of NH₂”, 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 N₂”, 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, “NO_x 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).

