

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-02-114~123

2002年10月26日

同志社大学

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

誘電体バリア放電を用いた de-NO_x の反応温度依存性

長尾 一聖*、山本 極、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)

Reaction Temperature for De-NO_x Using Dielectric Barrier Discharge
Issei NAGAO, Kiwamu YAMAMOTO, Ken YUKIMURA (Doshisha University),
Shinji KAMBARA (Idemitsu Kosan Co.LTD), Toshiro MARUYAMA (Kyoto University)

Abstract

NO in N₂ gas was removed by injecting ammonia radicals, which were externally generated by flowing NH₃ gas diluted with Ar gas through a 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 10 kV. The generated ammonia radicals were introduced in a reaction chamber and mixed with NO gas, which was diluted with N₂. Gas temperature effect of NO reduction in ammonia radical injection system was discussed. NO reduction abruptly increases at a designated temperature at a threshold of the ammonia volume being in the reaction chamber and saturates in a temperature higher than the critical value. The saturated values and the critical temperature are dependent on the gas parameters such as concentration of NO gas and ammonia gas.

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

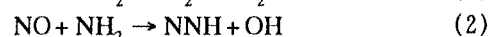
1. はじめに

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確立を目的として装置開発を行ってきた。装置構成は、NO ガスの流れの場の中にプラズマにて生成されたアンモニアラジカルを注入する方法であり、NO 自身はプラズマ化されず、単にラジカルの照射を受けるのみである。今までの研究により、内部エネルギー効率として 140 g/kWh が得られた。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、経済性に優れ、かつ簡単な構成でスケーリングの可能な実用装置とすることができる。従来法の多くは、NO_x 中にプラズマ生成用の電極が挿入される。このため、装置寿命、スケーリングに課題がある。

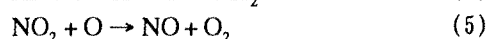
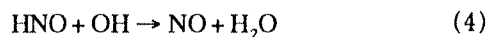
本研究で用いたラジカルの発生は、大気圧誘電体バリア放電(無声放電)である[1,2]。他の放電形式としてパルスコロナ放電[1][3,4]、沿面放電などの大気圧非平衡プラズマによる生成法があげられるが、誘電体バリア放電は、絶縁体を介在するプラズマであるため、絶縁体として耐性の高い材料を選択すれば、プラズマ脱硝装置の寿命を長くすることが可能であり、他の方法と比べて有利な点を持つ。

2. ラジカル反応による NO 脱硝

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[5]。



また、以下に示すような反応により NO が再生成されると考えられる。



分解に有効とされている NH₂ ラジカルはプラズマ中の電子衝突により NH₃ を分解することにより生成される。また、NO と NH₂ 反応によって NNH を生成し、再度 NO と反応させるなどの還元作用による連鎖反応を起こすことで NO_x の処理率を高めることができる。

3. 実験方法

3.1 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 300 ppm、1000 ppm と 3000 ppm である。NH₃ ガスは Ar 希釈 781 ppm から 2250 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 1.49 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。

反応速度の反応温度の影響を調べるためラジカル混合部の温度を381~600 °Cの範囲で変化させた。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排出部のそれぞれの管外に設置し、外壁より加熱した。(図中 Heater 1~3)

3-2 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)と外部メッシュ電極(鉄製メッシュ、接地)に、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、誘電体間は1.5 mmのギャップで、誘電体バリア放電を発生させた。外側の接地電極は間欠パルス電圧を用いているため冷却の必要はなかった。

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。T₀=10 μsを一定の繰り返し周期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_k)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。R_kの1 kHzはデューティ比1%に相当する。

4. 実験結果

本論文では、NO-NH_xラジカル分子の熱反応過程を見るため、高圧電源をV_{pp} = 10 kV、R_k = 10 kHzで放電電力は約15 W一定とプラズマの状態を固定した条件下で、NOガスの温度を変化させNO除去率を測定した。

4.1 NO除去率の反応温度依存性

Fig.4(a)にN₂希釈NO濃度300、1000、3000 ppm、1.49 l/min、Ar希釈NH₃濃度2250 ppm、0.98 l/minの実験条件の下で、ラジカル混合部の温度を変化させたときのNO除去率を示す。300、1000 ppmの時、約490 °C、530 °Cで急激にNO除去率が増加し、わずかな温度上昇により100%に近い値が得られる。3000 ppmでは545 °Cで除去率が急増し、約30%で飽和した。Fig.4(b)にNO濃度1000 ppm、NH₃濃度を1355、1930、2250 ppmと変化したときのNO除去率に対する反応温度の影響を示す。除去率は、NH₃入口濃度が低くなるにつれ低くなったが、1930 ppmでは反応温度の幅約30 °Cの間に、1355 ppmでは約40 °Cの間に除去率の急激な増加が見られる。

急激なNO除去率を示す温度T_cおよびNO除去率はそれぞれのNO濃度で異なるが、同一の電気入力において濃度の増加とともにNO除去率の低下とT_cの増加が見られる。また、飽和以降のNO除去率を詳細に観測すると、温度の増加とともにわずかに低下する傾向が見られる。NOの再生成を示唆する。NH₃濃度をさらに低下させ、781 ppmおよび1125 ppmについても同様の温度依存性を調べた。その結果、NO除去率は最大で4~14%程度と低い値であった。しかるに、アンモニア濃度を変えたときの温度依存性は2250 ppmを除いて共通して508 °C

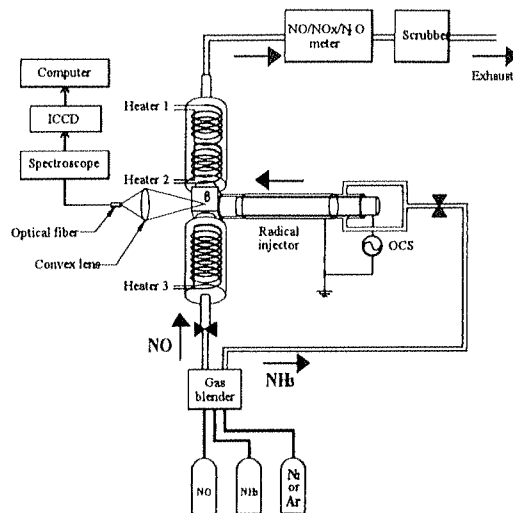


図1 実験装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

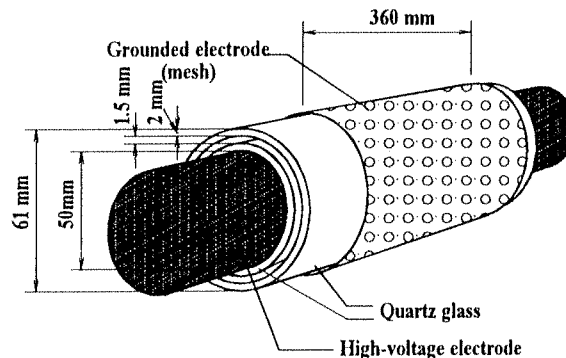


図2 ラジカルインジェクタ

Fig.2 Structure of Radical injector.

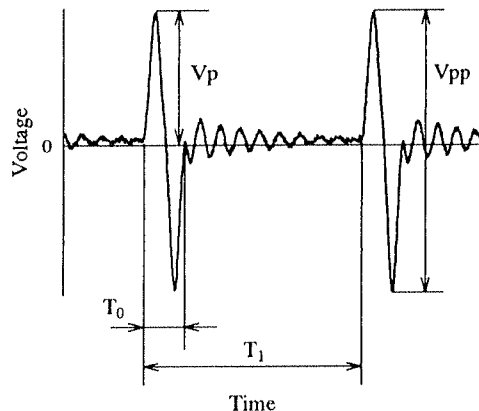


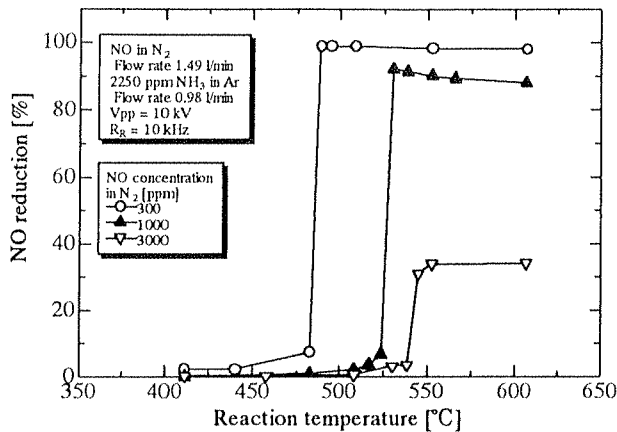
図3 OCS電源電圧波形

Fig.3 Waveform of voltage supplied from OCS power source.

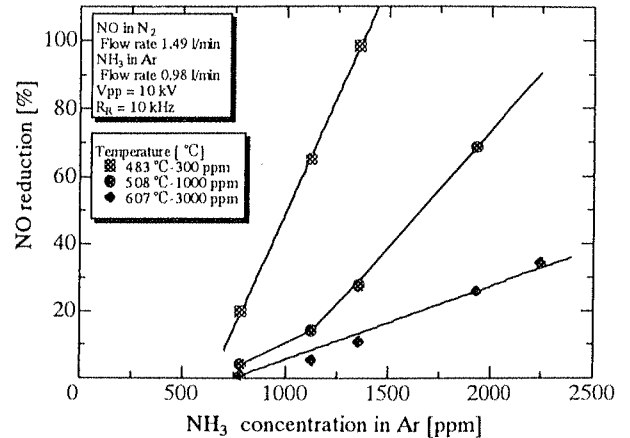
においてNO除去率の急激な変化あるいは最大となるのが認められた。

4.2 NO除去率のNH₃入口濃度依存性

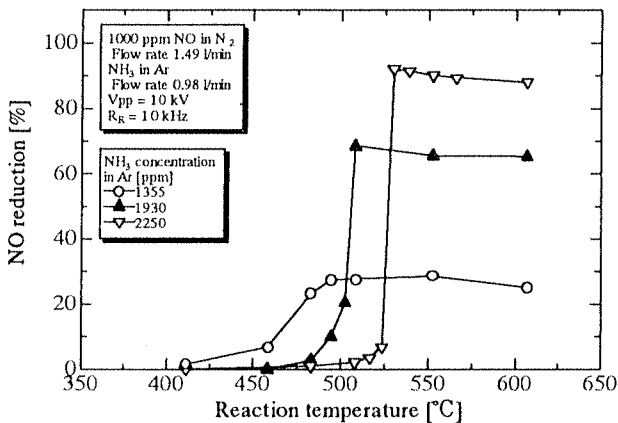
Fig.5(a)は3種のNO濃度についてNO除去率が最大を示す温



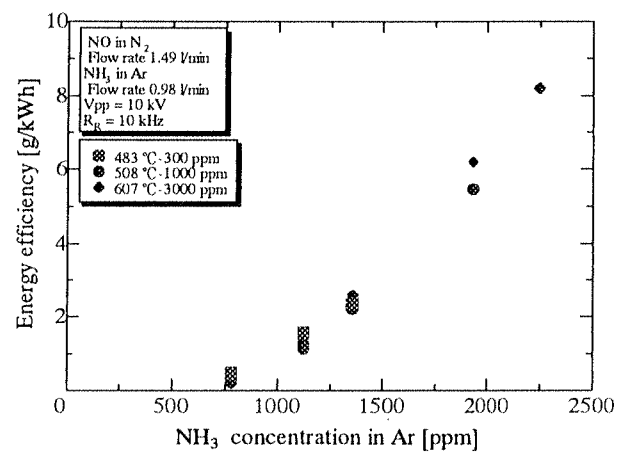
(a) NO concentration at the inlet



(a) NO reduction



(b) NH₃ concentration at the inlet of the mixing zone



(b) Energy efficiency

図4 NO除去率の反応温度依存性

Fig.4 NO reduction as a function of reaction temperature.

図5 最適温度下でのNO除去率およびエネルギー効率

Fig.5 NO reduction and energy efficiency as a function of ammonia concentration.

度におけるNO除去率とアンモニア濃度との関係を示す。NO濃度が1000 ppmの場合は上述のFig.4(b)にも示されるように508°CにおけるNO除去率と用いた。また、NO濃度が300 ppmと3000 ppmにおいても1000 ppmと同様の方法により飽和値を採用した。図より、アンモニア濃度に対し、NO除去率はいずれの場合も、直線的に増加するのがわかる。NO濃度1000 ppmの場合、アンモニア濃度2250 ppmでは採用した温度508°CではほとんどNOは除去されないが、Fig.4(a)からわかるように約530°Cで約92%の除去率が得られている。この値はFig.5(a)の直線上来ることがわかる。

一方、TcはNOの濃度が高くなるにつれて大きくなること、また、NOの除去に際してはアンモニアの濃度に関値が存在することがわかる。本研究の条件下では約750 ppmである。これ以下では条件下の電気入力(プラズマ消費電力)ではNOの除去はおこらない。

Fig.5(b)はFig.5(a)の結果からエネルギー効率(単位電気入力に対するNO処理量、単位:g/kWh)を求めた結果である。NO除去率はエネルギー効率によりまとめられることがわかる。

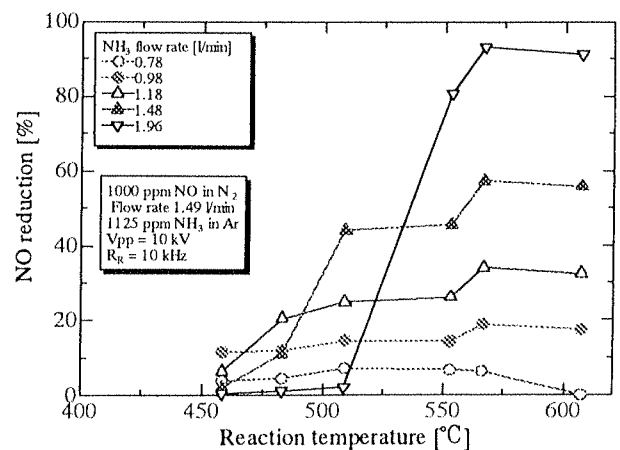


図6 アンモニア流量を変化させた場合のNO除去率と反応温度との関係

Fig.6 NO reduction as a function of reaction temperature for variation of ammonia flow rate.

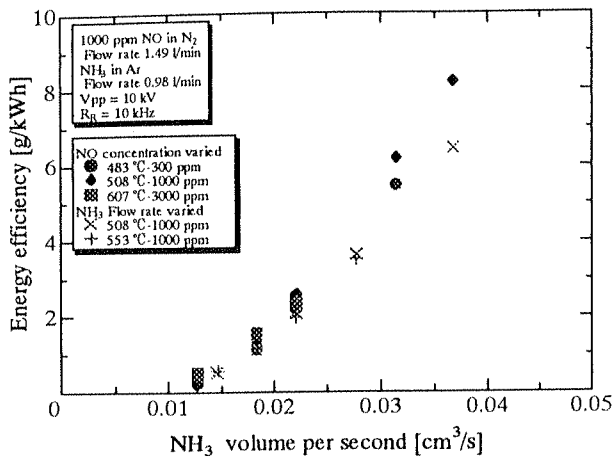


図7 エネルギー効率とアンモニア注入量との関係
Fig.7 Energy efficiency as a function of ammonia volume per second.

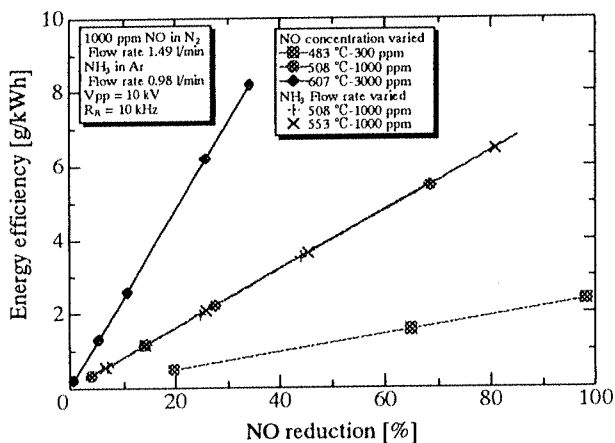


図8 エネルギー効率とNO除去率
Fig.8 Energy efficiency as a function of NO reduction for Fig.5(a) and Fig.6.

すなわち、NO除去量の最大値は反応温度やNO濃度に依存せずNH₃の入口濃度により決まることを示している。したがって、生成されるアンモニアラジカル量に応じたエネルギー効率となっており、単位電気入力に対し、同一個数のNOが処理されることがわかる。この結果は、別の見方をすれば、NOの除去はNOガス温度に依存せず、NOとNH₃の濃度比率によって決まるものといえる。

Fig.6はアンモニア濃度を1125 ppmにし、アンモニアの流量を変化させた場合のNOの除去率と反応温度との関係である。図の場合、アンモニア流量が1.96 l/minを除いてFig.4で見られたようなNO除去率の突発的な変化はおこらない。これは、単位時間当たりに流れるアンモニア量が少ないときの特徴である。理由は十分に明らかでないが今後の検討課題である。いずれにしても反応温度によるNO除去率の変化が見られるが、全体的な特徴として、温度の増加とともにNO除去率は緩やかに飽和する傾向を示す。

Fig.7は全体のまとめとして混合部に流入するアンモニアの量とエネルギー効率の関係を示す。Fig.5(b)およびFig.6の結果からもとめられた。Fig.6においては、飽和値として温度が508°Cと553°Cの両者を取った。また、508°Cの場合、アンモニア流量1.96 l/minは除外した。図よりそれぞれの条件下における最大のNO除去量は注入される単位時間当たりのアンモニアの体積(言い換えればアンモニアラジカル量)によりNO除去が決定されることがわかる。すなわち、同一の放電電力の下でのNO除去率は処理ガスとラジカル剤の濃度や流量に依存せず単位時間当たりに流入する量によって決まることを表す。

4.3 エネルギー効率とNO除去率の関係

Fig.8は、それぞれ、Fig.5(a)およびFig.6において最大のNOx除去率におけるエネルギー効率とNOx除去率との関係である。いずれの場合も、NOx除去率の増加とともにエネルギー効率は大きくなることがわかる。また、アンモニア流量を変えた場合も同一のNO濃度上の特性に合致することがわかる。

5. むすび

アンモニアラジカルインジェクション方式により、NOガス処理を行った。研究では放電電力を一定として、NOの濃度、アンモニアの密度および流速を変え、ラジカル混合部のNOガスの温度によるNO分解の影響について検討した。

結論としてはNOの分解は注入するアンモニアの量(ラジカル量)により、エネルギー効率が決まることを明らかにした。温度によるNO除去の効果についてまとめると以下になる。温度の変化に伴い、急速にNO除去率が大きくなる温度の閾値が存在することがわかった。この温度は注入するアンモニアの量に依存するようであり、低アンモニア量では温度に対し緩やかに推移する特性が得られた。急峻な変化を伴う場合の境界温度は実験条件下で、アンモニアの密度にはそれほど依存せず一定の値を示した。この事実を基礎として、NO除去率やエネルギー効率を求めた。この結果、アンモニアの流速や密度に関係なく、所定のアンモニアの量に基づくエネルギー効率の下で、NO除去量が決まることが示された。得られた結果の妥当性を示すためにアンモニアの流量を変化させた場合のNO除去に関して同様の温度依存性を調べた。その結果、最大の除去量はそれぞれのアンモニア流量により決まり、なおかつ、先にもとめたエネルギー効率に従う特性となることが明らかになった。また、最大のNOx除去率において、エネルギー効率は正の相関を持つことがわかった。

得られた結果はNO除去に関する一種の相似則であり、装置設計上重要な情報である。

本研究にて行った領域はエネルギー効率が低い条件下でNOx除去についての基礎資料を得るために行われた。今後、さらにエネルギー効率およびNO除去率の両者が高い条件においてのこの種のパラメータ研究を行い、一層の高効率NOx除去システムの開発を行う必要がある。

+++++ 参考文献 +++++

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona Discharge Processes", IEEE Trans. Plasma Sci., 1991, 19, pp.1152-1166.
- [5] 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.

原稿受付日	平成 14 年 9 月 30 日
-------	------------------

