

# DBD アンモニアラジカル NO<sub>x</sub> 処理法における高効率脱硝

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)

Efficient reduction of nitrogen oxide using ammonia radicals  
 prepared by intermittent dielectric barrier discharge  
 K.Kawamura, K.Yamamoto, K.Yukimura (Doshisha University),  
 S.Kambara, H.Moritomi (Gifu University)  
 T.Yamashita (Idemitsu Kosan Co., LTD)

## ABSTARCT

*Non-thermal plasma processes have attracted attention to de-NO<sub>x</sub> because of their high removal efficiency and cost effective process, where the plasma-induced radicals efficiently convert NO<sub>x</sub> into harmless gases such as N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O and useful matters. In the present study, a method of radical injection was used, where the ammonia radicals were externally generated by a dielectric barrier discharge (DBD) in a separate chamber of a small volume, and were injected into NO<sub>x</sub> gas stream field to reduce NO<sub>x</sub> molecules. NO in N<sub>2</sub> gas was reduced by the ammonia radicals.*

*The plasma is generated at a gap with a coaxial electrode configuration using one-cycle sinusoidal (OCS)-wave power source to accomplish high removal and energy efficiencies. The repetition rate of plasma generation was 0-30 kHz and the output peak-to peak voltage of the power supply was 0-10 kV. The dependence on the discharge power was measured by varying the repetition rate and applied voltage. The maximum energy efficiency, 140 g/kWh, was obtained at small values of the NH<sub>3</sub> concentration and the discharge power. It was found that the both NO removal rate and energy efficiency were correlated by the product of excited power per unit volume and ammonia residence time in the plasma reactor. Experiments were also made to obtain higher energy efficiency for various gap lengths of DBD source on optimal gas flow rate and applied voltage for de-NO<sub>x</sub>.*

キーワード：誘電体バリア放電、NO<sub>x</sub> 処理、アンモニアラジカル、滞留時間  
 (Dielectric Barrier Discharge, NO<sub>x</sub> 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 NO<sub>x</sub> の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 NO<sub>x</sub> 処理システム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 NH<sub>3</sub> 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方法はプラズマ中に NO<sub>x</sub> 自体をも注入させて処理する方式である。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[8]に引き続き、ギャップ長間隔の異なる放電管を用いて、NH<sub>3</sub> 流量変化により滞留時間を操作して更なる低エネルギー化を図り、高エネルギー効率

を得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 N<sub>2</sub> 希釈で 908 ppm である。NH<sub>3</sub> 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、NH<sub>3</sub> 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、NH<sub>3</sub> ガスを流量を 0.83, 1.03, 1.23, 1.43, 1.63 l/min の 5 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<sub>x</sub>-N<sub>2</sub>O 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<sub>x</sub> 計では NO、NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>)、N<sub>2</sub>O 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 NH<sub>3</sub> 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<sub>x</sub> 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<sub>0</sub> を繰り返し周期 T<sub>1</sub> で印加する。本電源を OCS(One-Cycle Sinusoidal)電源と称する。T<sub>1</sub> の逆数は 1 秒あたりの繰り返し数(R<sub>R</sub>)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<sub>pp</sub> 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<sub>p</sub>、16 nF キャパシタ端子電圧 V<sub>C</sub>、トランス 2 次側出力電圧(放電開始前の電極間電圧)V<sub>D</sub> 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。

単位時間あたりの消費電力 W はエネルギー E に R<sub>R</sub> を乗ずることで求められる。

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 NH<sub>3</sub> 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、NH<sub>3</sub> 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<sub>r</sub> [s] とし、放電管のギャップの体積 V<sub>g</sub> [cm<sup>3</sup>]、NH<sub>3</sub> 流量 F<sub>a</sub> [l/min] とすると次式で表される。

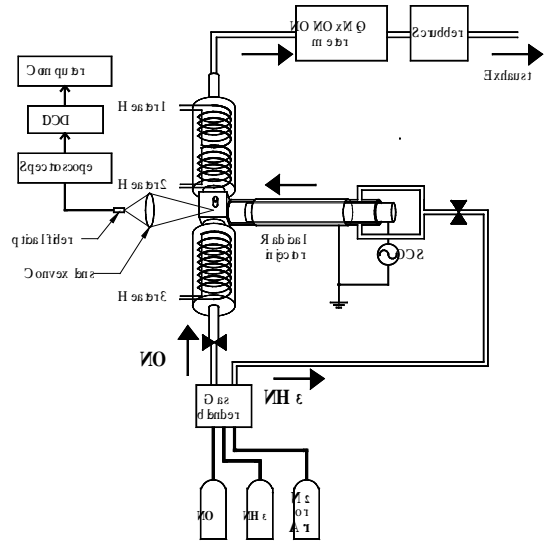


Fig. 1 実験装置概略図

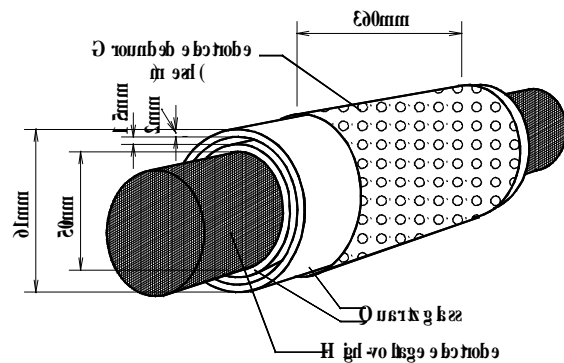


Fig. 2 ラジカルインジェクター (ギャップ長 1.5 mm)

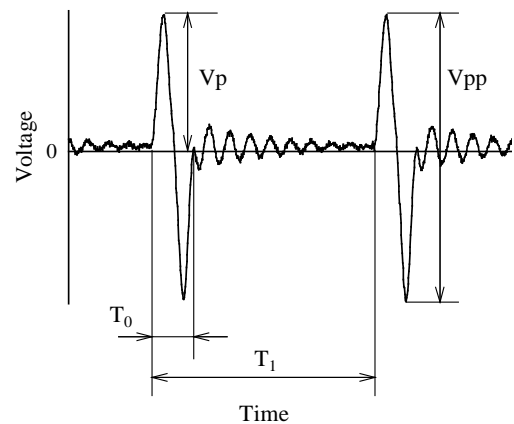


Fig. 3 OCS 電源電圧波形

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

ここで流量  $F_a$  とは単位時間[ $\text{min}$ ]あたりに単位体積を通過する  $\text{NH}_3$  の量[ $\text{l}$ ]である。

### 3. 実験結果

#### 3-1 電気的特性

Fig.6に Ar 希釈 1200 ppm の  $\text{NH}_3$  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。  $\text{NH}_3$  流量 0.83, 1.03, 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  $\text{NH}_3$  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ことわかる。  $\text{NH}_3$  流量 0.83, 1.03, 1.43, 1.63 l/min の場合においてプラズマエネルギーは 1.23 l/min での各々のプロットに対し  $\pm \mu\text{J}$  オーダーの差であったのでほぼ同値とみなし、同様の特性を示すと考えられる。

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  $\text{NO}$  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。詳しく説明すると、プラズマにて単位体積あたりに印加される電力(励起強度という)が通過する粒子に与えられる。従ってその粒子の移動速度(流速)に反比例して粒子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  $\times$  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「 $\text{mJ}/\text{cm}^3$ 」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 滞留エネルギー密度に対する $\text{NO}$ 除去率

Fig.8(a)-(e)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  $\text{NO}$  除去率の関係を  $\text{NH}_3$  の流量別に示したものである。ここで  $\text{NH}_3$  ガスの濃度は 1200 ppm である。全体的には滞留エネルギー密度のある閾値で急激に除去率が上昇し、80-90%の最大値を達成した後、ギャップ長や  $\text{NH}_3$  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。最大除去率に到達後、徐々に減少するのは過剰なエネルギー投与のため  $\text{NH}_2$  ラジカルから  $\text{NH}$  あるいは  $\text{N}$  ラジカルの生成にまで至ったためと考え

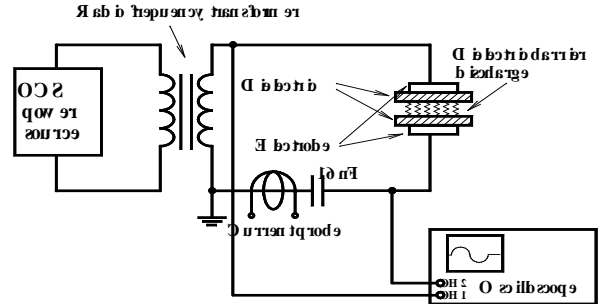


Fig. 4 電気的特性測定回路

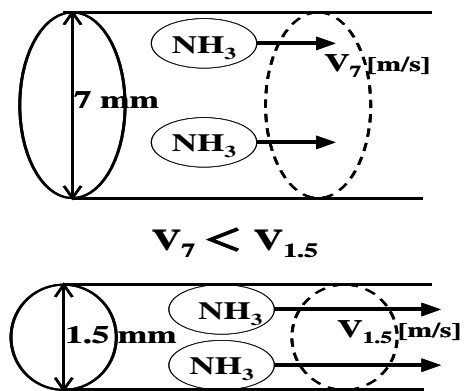


Fig.5 ギャップ長による滞留時間( $\text{NH}_3$  粒子速度)の違い

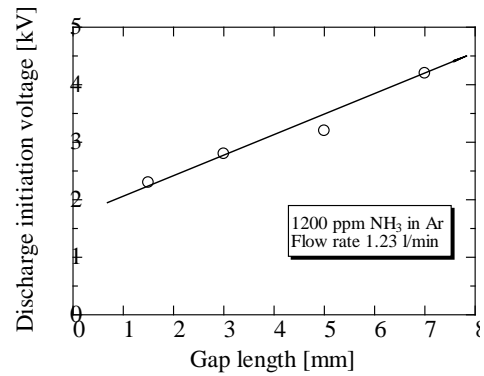


Fig. 6 ギャップ長に対する放電開始電圧

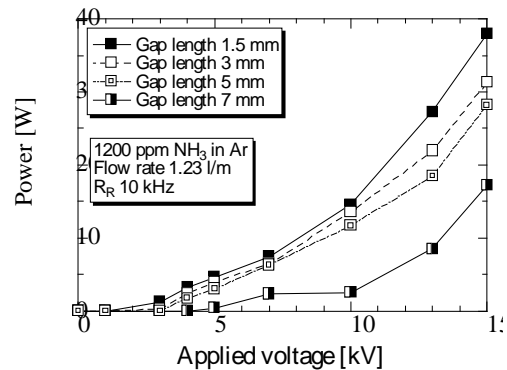


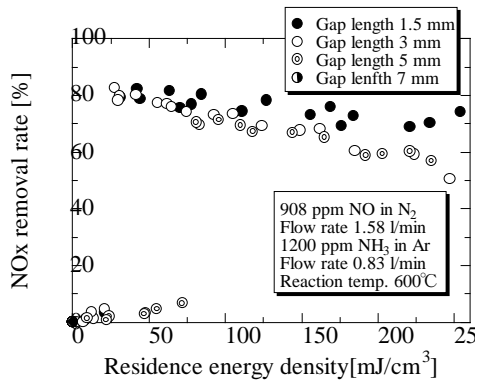
Fig. 7 印加電圧に対する放電電力

られる。また  $\text{NO}_2$  などからの  $\text{NO}$  の再生成も考慮される。

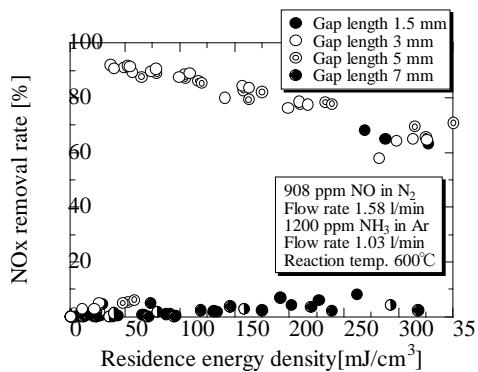
(a)-(e)の図で注目すべき点は、最大除去率をとる滞留エネルギー密度(RED)のある閾値の  $\text{NH}_3$  流量依存性である。(d)- $\text{NH}_3$  流量 1.43l/min 及び(e)- $\text{NH}_3$  流量 1.63l/min の流量が比較的多い場合においては RED が  $60\text{--}80\text{mJ}/\text{cm}^3$  の辺りで高除去率を達成しているのに対し、(b)の 1.03l/min のときでは  $37\text{mJ}/\text{cm}^3$  辺りで、(a)の 0.83l/min のときでは  $28\text{mJ}/\text{cm}^3$  辺りの比較的小さい RED で最大除去率に達している。このように RED の閾値が  $\text{NH}_3$  流量の値により低密度側にシフトしていくのは、2-5 (6)式で示したようにラジカルインジェクターに流す  $\text{NH}_3/\text{Ar}$  の流量を少なくすることによってギャップでの滞留時間がより長くなり、低エネルギーでもより長時間のプラズマ照射のため十分な  $\text{NH}_2$  ラジカルが生成可能であることを示している。

(a)の場合では低エネルギーでのアンモニアラジカルの生成効率がよく、それに比べ(d), (e)の場合では同じ低エネルギーを印加しても多量の  $\text{NH}_3$  流量のためアンモニアラジカルだけでなく、ラジカルにならない  $\text{NH}_3$  も含まれて反応管側に流されるため、低エネルギーでのラジカル生成効率が悪く、適切な量のラジカル生成により高いエネルギーを必要とする。また流量の増加による流速の上昇のため、滞留時間がより短くなりラジカル生成反応確率も低下してしまっただけでも考慮される。しかし  $\text{NH}_3$  流量を変えることで滞留時間を操作し、エネルギーを制御することによって高  $\text{NO}$  除去率達成に成功したことは高エネルギー効率達成の可能性を示唆するものであり、非常に有望な結果である。

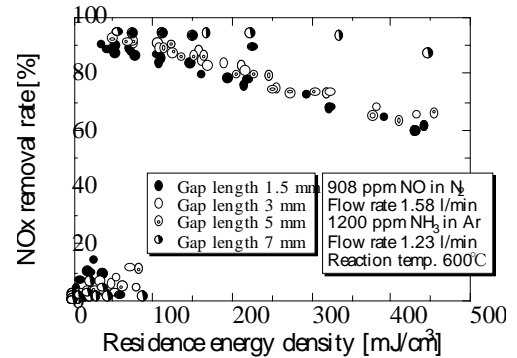
$\text{NO}$  除去率は(a)-(e)をひとつにした Fig.8 (f)のように滞留エネルギー密度により一義的に決定することがわかる。



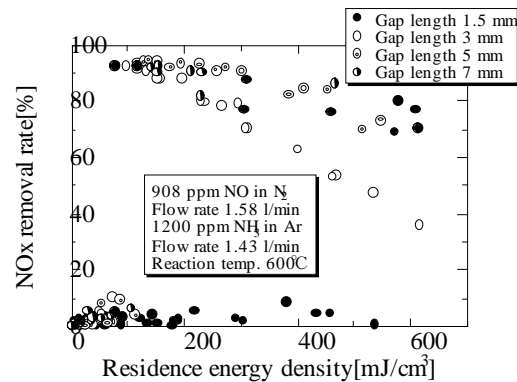
(a)



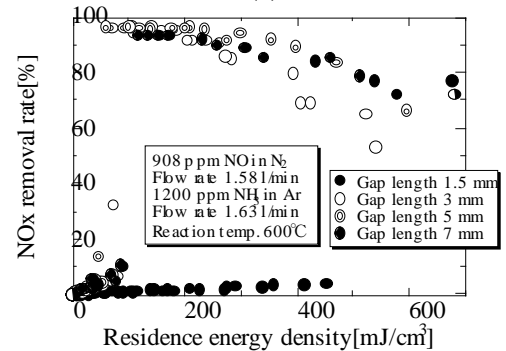
(b)



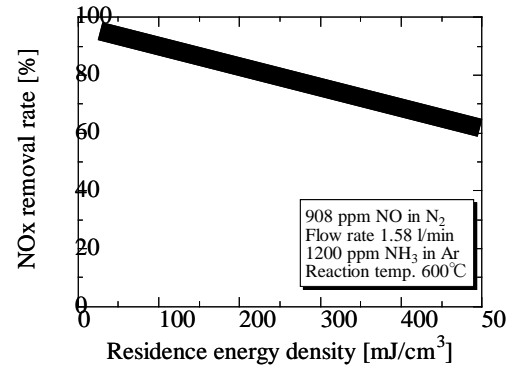
(c)



(d)



(e)



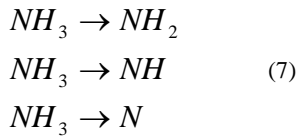
(f)

Fig. 8 滞留エネルギー密度に対する  $\text{NO}$  除去率

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

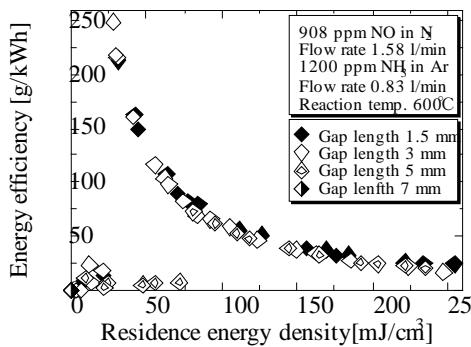
Fig.9(a)~(e)は印加電圧  $V_{pp}$  を 3,4,5,7,10 kV の場合において繰り返し数  $R_R$  を変化させたときの滞留エネルギー密度(RED)に対する NO 除去のエネルギー効率の関係を  $NH_3$  の流量別に示したもので、(f)はそれらを一つのグラフ上にまとめたものである。滞留エネルギー密度(RED)はアンモニア粒子の滞留中に受けるエネルギーであり、NO 除去率に関連して、エネルギー効率は全体的に比較的低領域のある閾値で最大値をとり、その後徐々に減少していく。その特性はどの  $NH_3$  流量においても、最高点に達した後、ギャップ長に関係なく一曲線状に分布する。Fig.8 に対応して、 $NH_3$  流量 1.43, 1.63 l/min の Fig.9(d),(e)では各々、RED が 60-80mJ/cm<sup>3</sup> 辺りで最高効率 60-70g/kWh を達成している。これに対し流量 1.03l/min の(b)では、37mJ/cm<sup>3</sup> という比較的低い RED で、ギャップ長 3mm の場合 168g/kWh というエネルギー効率を得た。流量 0.83l/min の(a)では更に低い RED の値 28mJ/cm<sup>3</sup> でギャップ長 3mm の場合、248g/kWh という記録を得るのに成功した。

電力の大きさによりアンモニアは

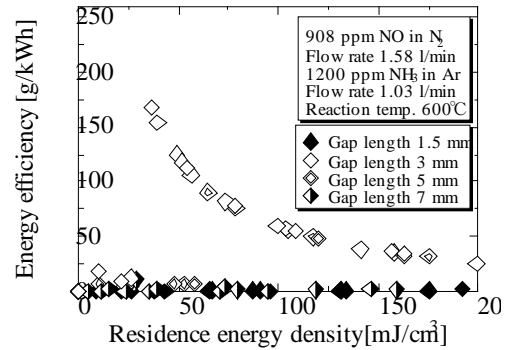


のように変化する。エネルギー効率の値は滞留エネルギー密度により生成されるラジカル種により変わると考えられる。 $NH_3$  流量少量化に伴う流速減速化により、滞留時間を長くし低エネルギー化を図ったことが NO 除去に有効な  $NH_2$  生成効率を高めることにつながり、結果として最高効率の値が NO 除去率に対応して低エネルギー側にシフトするに連れてより高くなり、このような高効率を得るに至った。このことにより高エネルギー効率を得るのにラジカルインジェクターに流す  $NH_3$  流量は重要なファクターでありパラメータの一つであるということが示された。

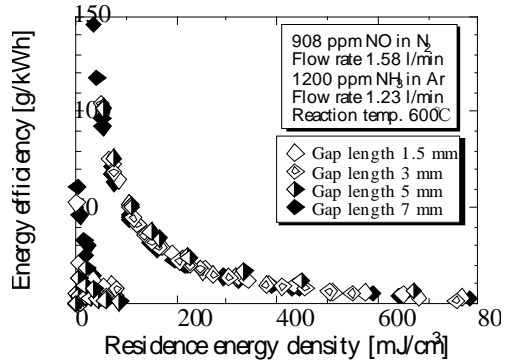
Fig.9(f)は滞留エネルギー密度によりエネルギー効率が一義的に決まることを示している。一義的とはギャップ長、印加電圧に依存せず、エネルギー効率が決まることを意味する。



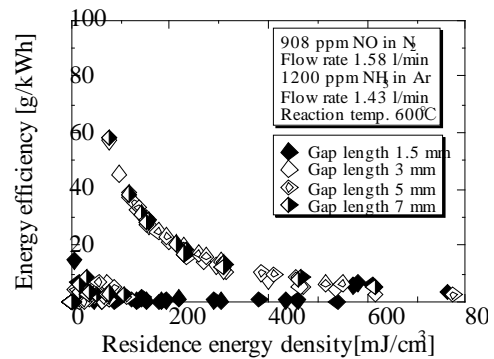
(a)



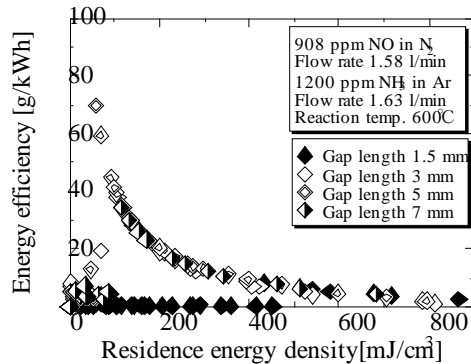
(b)



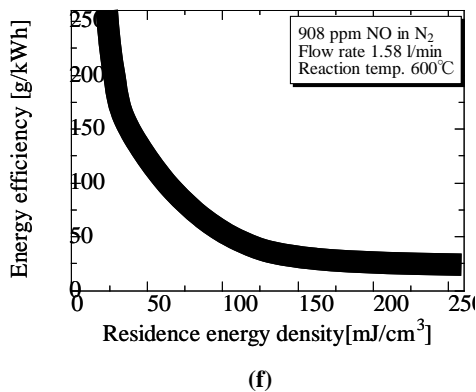
(c)



(d)



(e)



(f)  
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

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図のような曲線を描いている。エネルギー効率 248g/kWh を達成したのは NO 除去率が 80-90%の間であったので、縦軸のエネルギー効率のスケールはまだ延長の可能性がある。またこれは一定量の NO に対する除去割合とその効率を表しており、更に多量の NO を流した際に 80-90%の NO 除去率が得られればより高エネルギー効率を得ることが期待できる。

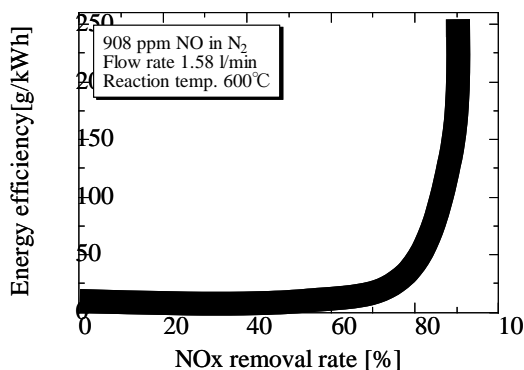


Fig. 10 NO 除去率に対する NO 除去のエネルギー効率

4. まとめ

今回、ラジカルインジェクターに流す NH<sub>3</sub> 流量を少なくし、その流速を制御して滞留時間を操作することにより低エネルギーでも NO 除去に適切な量のアンモニアラジカルを生成し更なる高効率化を図った。

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。また NH<sub>3</sub> 流量を減少させるほど、より低い滞留エネルギー密度で高 NO 除去率を達成し、その最大値が低エネルギー側へシフトしていった。これは流速の減速による滞留時間の長期化の結果、低エネルギー密度で適切な量の NH<sub>2</sub> ラジカルを生成し NO 除去に成功したことを示している。従ってインジェクターに流す NH<sub>3</sub> 流量のパラメータとしての重要性が確認できた。

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 NH<sub>3</sub> 流量の少量化による影響はエネルギー効率には効果的であり、有望な結果をもたらすものと考えられる。結果として 248g/kWh という非常に高効率な処理に至ったが、この結果には再現性の確認が必要と思われる。

今後、NH<sub>3</sub> 流量を放電が確認できるまで極力少なくし且つ NO の量を増加させ、更に低エネルギーでの大量 NO<sub>x</sub> 処理を目指す。そのためにはギャップ長の大きな放電管での処理が必要と思われる。この NH<sub>3</sub>/Ar 流量にも NO の流量に対して最適値が存在するものと考えられる。従って、小流量でも安定放電するような NH<sub>3</sub>/Ar 濃度、流量を発見し、同時に多量の NO を流しても除去できるような条件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 N<sub>2</sub> by NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>2</sub> + NO using frequency-modulation detection of NH<sub>2</sub>", 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 N<sub>2</sub>", 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, "NO<sub>x</sub> 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.
- [8] K. Kawamura, K. Yamamoto, K. Yukimura, S. Kambara, H. Moritomi, and T. Yamashita "Effect of gap length of DBD for NO reduction at optimum conditions using ammonia radical injection method", IEE Japan. Technical Meeting on Electrical Discharges. Dec, 2003, 12, 12, ED-03-239