

間欠型DBDラジカルインジェクション法による 酸素濃度10%におけるNO_x処理

平松孝士, 河村賢介, 行村 建 (同志社大学)
神原信志, 守富 寛, 熊野雄太, (岐阜大学)
山下 亨 (出光興産)

NO_x removal using an intermittent DBD generation for an Oxygen concentration of 10%
T. Hiramatsu, K. Kawamura, K. Yukimura (Doshisha University)
S. Kambara, H. Moritomi, Y. Kumano (Gifu University)
T. Yamashita (Idemitsu Kosan, Co. LTD)

Abstract

We have developed an ammonia radical injection system in which NO gas is removed by injecting ammonia radicals into a NO flow field. The radicals are generated in a dielectric barrier discharge, where the ammonia gas diluted with argon gas flows. A one-cycle sinusoidal-wave power source is used. This system has a feature that the power consumed in the DBD can be easily attained by varying the duty cycle. In this research, parametric surveys for DeNO_x was carried out. The NO gas included oxygen with a concentration of 10% was processed, and as a result, an energy efficiency of 230 g/kWh was attained for a NO concentration of 3000 ppm at a temperature of 750 C.

キーワード：誘電体バリア放電, アンモニアラジカル, NO_x処理
Key words: Dielectric barrier discharge, Ammonia radical, NO_x removal

1. はじめに

プラズマによる窒素酸化物(NO_x)の除去の方法についてはこれまでに多くの研究がなされており、その中でもNO_xガスにアンモニアや炭化水素を混合することによって脱硝を行う方法が有効であることが知られている。しかし、この方法を使った研究の多くはNO_xガス全体をプラズマ化しアンモニア等を混入しているので放電体積が大きくなり効率が悪くなるという欠点を持っている。そこで、本研究では放電体積を小さくするために誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge, DBD)によりアンモニアのみをプラズマ化し、生じたアンモニアラジカルをNO_xガスの中に注入する方式(アンモニアラジカルインジェクション方式)を開発し実験を行った。この装置は、絶縁体を介在するプラズマである誘電体バリア放電を採用しているため、絶縁体にラジカル剤およびNO_xガスに対して腐食の起こらない材料を選べば装置寿命を半永久的にすることが可能である。また、DBD発生装置が小型であるので、NO_x流体管の径の大きさに合わせて設置本数を増やすことができ、スケールアップに容易に対応できるという利点も持っている。今回、DBD生成のための電源としては、プラスチック素材の改質において定常高周波印加より間欠型印加のほうが優位であるとの結果に基づいて、間欠型正弦2波パルス電源を採用した。

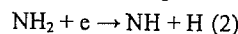
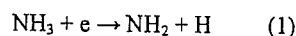
これまでの研究では窒素のみで希釈したNOガスを試験ガスとして使用してきたが、実際の排ガスには酸素も含まれているという観点から、さらに試験ガスに酸素を混入し除去率・除去効率の測定を行った。

2. NO_x処理における酸素の影響

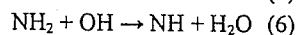
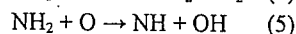
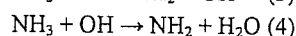
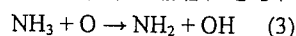
ここでは、NO_xの処理に酸素がどのように影響するかについて示す。

ついて示す。

基本的には酸素が存在しない場合と同様にプラズマによりインジェクタ内でアンモニアがラジカル化される。

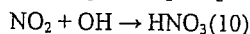
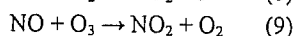
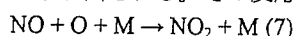


酸素が存在する場合はさらに以下のような反応が起こる。

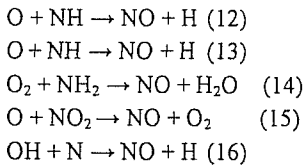


以上に示した反応過程において注目すべき点は式(3)と(4)、(5)と(6)の関係のように反応過程において生成されたOHが再びNH₃等と反応してラジカルを生成するという連鎖反応が起こっている点である。このことより酸素が存在することによりより効率的にアンモニアラジカルが生成されることが期待される。

次に、酸素の存在することによってNO₂が容易に生成されることが考えられる。生成されたNO₂はOH基、NH₃と反応することにより最終的に固形物である硝酸アンモニウムとして取り出される。その反応過程を下に示す。



逆に、酸素が存在することによる影響としてNO除去に関するものだけでなく以下に示すようなNO再生のプロセスも考えられる。



以上より、NO除去における酸素の影響はNO_xの分解と再生成の両面があると考えられる。

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(N₂希釈) 3000 ppm

NH₃ガス(Ar希釈) 2700 ppm

O₂ガス(N₂希釈) 21%

これらのガスをガスブレンダーで純N₂ガス、純Arガスと混合することにより濃度・流量を調節した。また、NO・O₂の濃度は以下の式で定義した。

$$\text{NO(O}_2\text{)濃度} = \text{NO(O}_2\text{)ガスポンペ濃度} \times \text{NO(O}_2\text{)ガスの流量} \div \text{ガスの総流量}$$

NOガスとO₂ガスを直径50 mm長さ1.3 mの反応管側に流し、

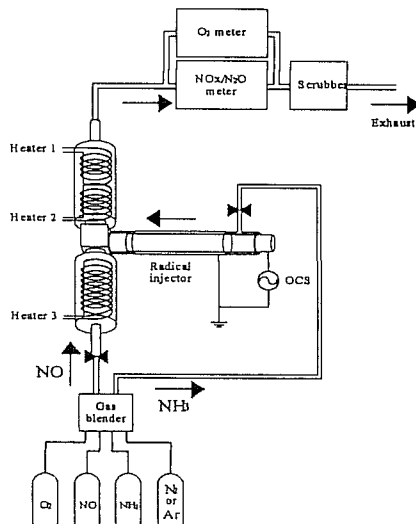


図1 実験装置図

Fig. 1 Experimental apparatus.

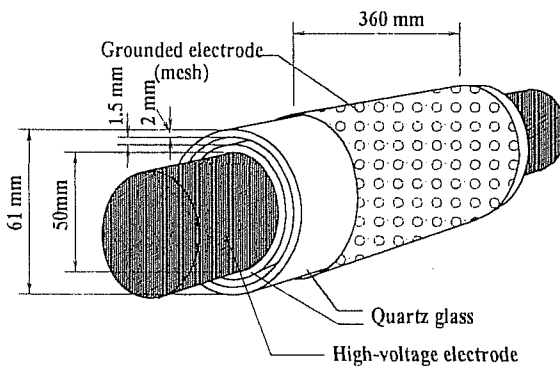


図2 ラジカルインジェクタ

Fig. 2 Radical injector.

NH₃ガスは放電管(ラジカルインジェクタ)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_x(NO+NO_x)、N₂Oガスの濃度の変化を反応管排気側に設置したNO_x-N₂O測定器(堀場製作所製ES-C510SS, VIA-510型)により調べることでNO_xの除去率を測定した。反応管からの排気ガスに含まれる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。

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。

3.2 ラジカルインジェクタ

Fig.2にその構造を示す。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1.5 mmのギャップにおいて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。プラズマ発生源として、間欠パルスを用いたため冷却は不要であった。

3.3 高周波高電圧電源

高周波高電圧電源として、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にその印加電圧波形の概要を示す。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_Rに相当する。また印加電圧の最大値と最小値の差をV_{pp}とした。

3.4 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。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。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)V₀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(現象ディジソニーテクトロニクス社製 P-6134C)、高電圧プ

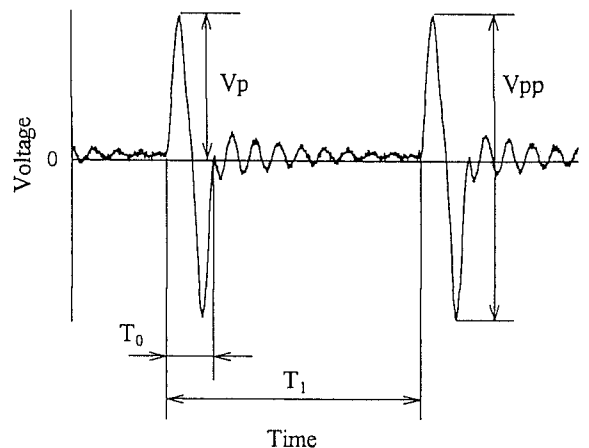


図3 OCS電源電圧波形

Fig. 3 Waveform of one cycle sinusoidal power source.

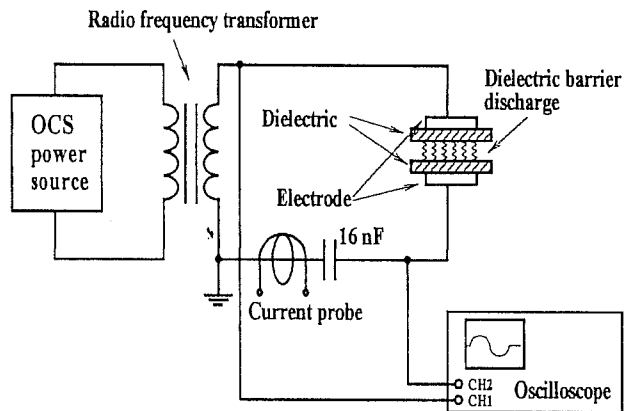


図4 電気的特性測定回路

Fig.4 Circuit for measurements of electric characteristics.

ロープ (岩通製HV-P30型) を用いて、4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。

3.5 NOx除去率と除去効率

NOx除去率 Δ [%]は次式で定義した。

$$\text{NOx除去率}\Delta[\%] = (\text{処理前のNOx濃度} - \text{処理後のNOx濃度}) / \text{処理前のNO濃度} \times 100[\%]$$

除去効率 η [g/kWh]は次式に示す1kWhあたりの除去されるNOx量で定義される。

$$\eta(\text{g/kWh}) = \text{NO流量}(\text{l/m}) \times 60 \times \text{NO濃度}(\text{ppm}) \times 10^{-6} \times 30 / 22.4 \times \text{除去率}\Delta(\%) \times 10^{-2} / P(\text{消費放電電力量})[\text{kWh}]$$

消費放電電力量P [kWh]は各時間におけるVgとVq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周期あたりの投入エネルギーE[J]を計算しR_Rを乗ずることで単位時間当たりの消費電力W [J]を計算することによって求められる。

4. 実験結果

4.1 酸素の影響

酸素濃度を10%とし、アンモニア (NH₃) の濃度を2700ppm、流量を2.98l/mにして、反応管での温度を700℃から10℃刻みで750℃まで変化させた時のNOx除去率および除去効率をそれぞれ、Fig.5とFig.6に示す。それぞれの温度において除去率および除去効率ともに、それらの数値が急激にあがる閾値があり、印加電圧が低いほど高い温度となることわかる。実験条件の範囲内では、印加電圧が低いほど除去効率が高くなっている。この場合の放電開始電圧は2.5 kVであり、従来から得られているのと同様に、放電開始電圧よりわずかに高い電圧において高いエネルギー除去効率が得られる。最大のエネルギー除去効率は約230 g/kWhである。

O₂を供給しない条件において印加電圧を13kVとした場合、950℃であってもNOxは除去されなかった。一方、Fig.5

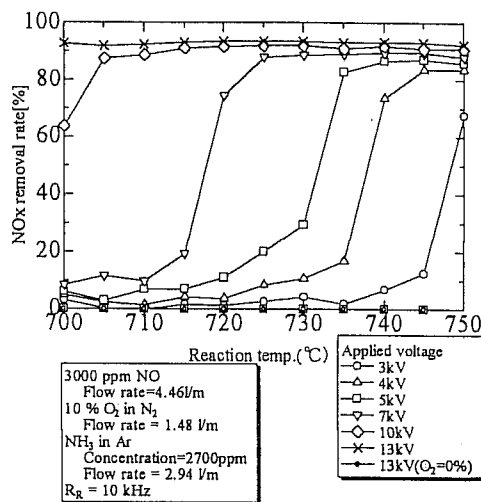


図5 印加電圧変化におけるNOx除去率
Fig.5 NOx removal rates as a function of the NO temperature for a variety of applied voltages.

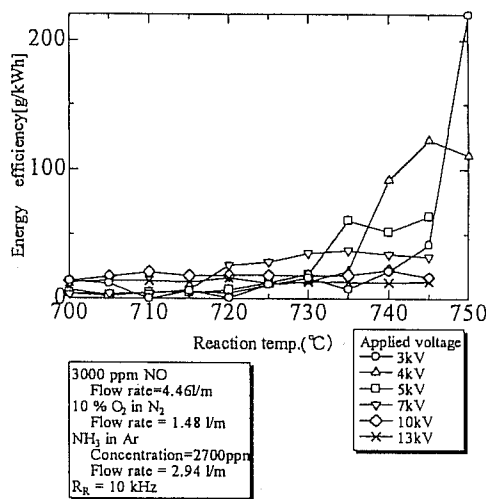
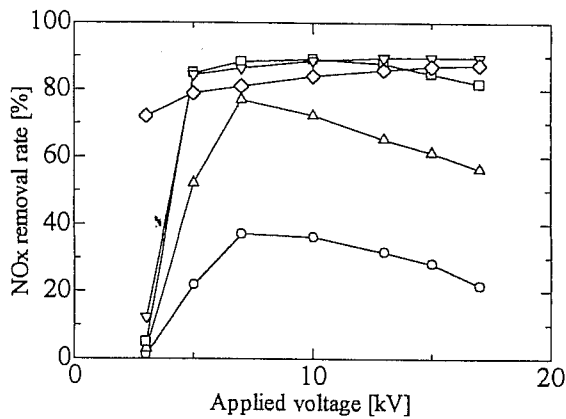


図6 印加電圧変化における除去効率
Fig.6 Energy efficiencies as a function of the temperature for a variety of applied voltages.

よりもわかるように、この場合には700℃以下の温度で除去率がおおむね100%に達しており、本研究条件においては産の含有NOxの除去の低温化に役立っていることがわかる。

4.2 NH₃流量変化におけるNO除去率・除去効率・N₂Oの生成量の変化

NH₃濃度2700 ppmで流量を0.98 l/m、1.48 l/m、1.98 l/m、2.48 l/m、2.98 l/mと変化させた場合のNO除去率および除去効率、N₂Oの生成量をそれぞれ、Fig.7~Fig.9に示す。除去率は、ほぼ全ての場合において電圧の印加とともに増加し、飽和あるいは最大値を持つ。低流量の場合には電圧の印加とともに除去率は低下する。これはラジカルインジェクタ内でのアンモニアの滞在時間が長くなりすぎ、ラジカル種の変化を示唆する。すなわち、NH₂ラジカルから他のラ

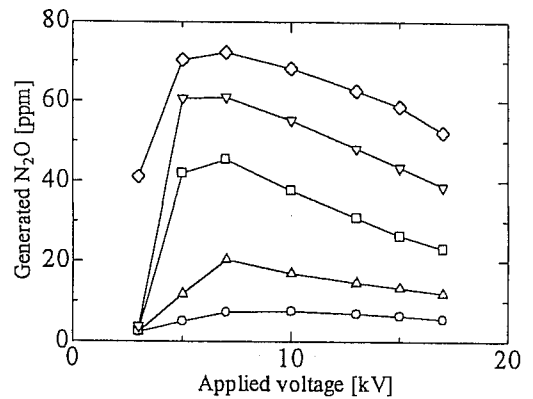


3000 ppm NO + 10% O₂ in N₂
2700 NH₃ + Ar
R_f = 10 kHz
Reaction temp. = 745 °C

NH₃ flow rate(NO + O₂ flow rate)
○ 0.98 l/m (3.94 l/m)
△ 1.48 l/m (4.44 l/m)
□ 1.98 l/m (4.94 l/m)
▽ 2.48 l/m (5.44 l/m)
◇ 2.98 l/m (5.94 l/m)

図7 NH₃流量変化における除去率の変化

Fig.7 NOx removal rates as a function of the applied voltage for a variety of ammonia flow rates.

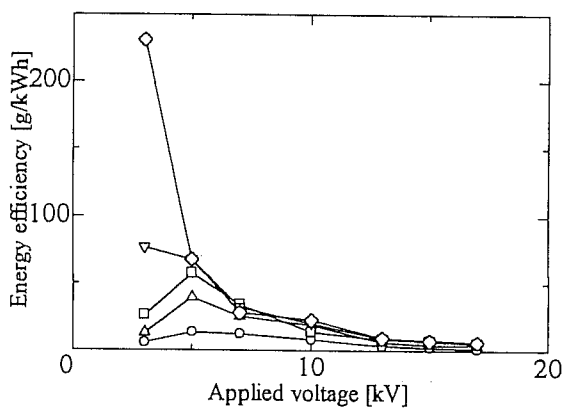


3000 ppm NO + 10% O₂ in N₂
2700 NH₃ + Ar
R_f = 10 kHz
Reaction temp. = 745 °C

NH₃ flow rate(NO + O₂ flow rate)
○ 0.98 l/m (3.94 l/m)
△ 1.48 l/m (4.44 l/m)
□ 1.98 l/m (4.94 l/m)
▽ 2.48 l/m (5.44 l/m)
◇ 2.98 l/m (5.94 l/m)

図9 NH₃流量変化におけるN₂O濃度の変化

Fig.9 N₂O concentrations as a function of the applied voltage for a variety of ammonia flow rates.



3000 ppm NO + 10% O₂ in N₂
2700 NH₃ + Ar
R_f = 10 kHz
Reaction temp. = 745 °C

NH₃ flow rate(NO + O₂ flow rate)
○ 0.98 l/m (3.94 l/m)
△ 1.48 l/m (4.44 l/m)
□ 1.98 l/m (4.94 l/m)
▽ 2.48 l/m (5.44 l/m)
◇ 2.98 l/m (5.94 l/m)

図8 NH₃流量変化におけるエネルギー除去効率の変化

Fig.8 NOx energy efficiencies as a function of the applied voltage for a variety of ammonia flow rates.

ジカル種 (NHやN)に変わったものと推測される。エネルギー効率についてもFig.8に示すように電圧の印加とともに急速に低下する。プラズマ中での過大なエネルギーの消費はエネルギー効率の観点からは、得策とならないことをあらわしている。

NOの除去とともにN₂Oの生成も見られる。結果をFig.9に示す。NO除去率の場合と同様に電圧の印加とともに増加し高電圧の領域で低下する。NOの除去率の増加とともにN₂Oも増加する傾向を示す。しかし、その生成量は最大で70 ppmであり、元のNO濃度の2%程度であり、大半のNOは還元あるいは硝酸アンモニウムへ転換されたものと考えられる。また、たとえばアンモニアの流量が2.98 l/minの場合、

印加電圧が5 ~ 17 kVにおいてNO除去率は80~85%のわずかな増加を示すに過ぎないが、生成されるN₂Oの濃度は70 ppmから55 ppmと30%以上の低下をする。このように印加電圧の増加、言い換えると、プラズマでの消費エネルギーの増加は生成されるN₂Oの濃度を低下させる役割を担っていることは総合的なNO除去特性を考える上で重要な指針といえる。

4.3 NH₃濃度変化における除去率・除去効率・N₂O生成量の変化

NH₃流量2.98 l/mで濃度を2700 ppm, 2200 ppm, 1915 ppm, 1100 ppmと変化させた場合の除去率・除去効率・N₂O生成量の結果をFig.10~Fig.12に示す。特性はアンモニア流量を変化させた場合に類似する。それはアンモニア粒子がプラズマ内で受け取るエネルギーによりエネルギー効率が決定されることによる。無酸素の条件にてこの点を明らかにしたが、酸素が混入した場合にも類似の事柄が言えるものと考えられる。

全般的な特徴としては放電開始電圧よりわずかに高い電圧において除去率は急速に立ち上がり、飽和あるいはピークの後減衰にいたること、エネルギー効率については電圧の増加とともに減衰することが特徴として挙げられる。また、N₂Oの生成についてもFig.9と類似する。また、アンモニア濃度の増加にしたがって除去率およびエネルギー効率の最大値は高くなることが示される。

4.4 温度変化における除去率・除去効率・N₂O生成量の変化

結果をFig.13~Fig.15に示す。NOの温度を高くするに従い、除去率の変化が起こる閾値電圧は低くなるが、飽和値はすべての場合で90%に達している。エネルギー効率については低電圧印加の領域において同一の電圧のもとでも温度による効果は著しい。たとえば3 kVにおいて、750 °Cにおいて230 g/kWhのエネルギー効率であるのに対し740 °Cではその10%程度のエネルギー効率であるに過ぎない。

N₂Oについても効率にNOは全ての温度についてある印加電圧の値を境に急上昇してその後は80%後半から90%台の除

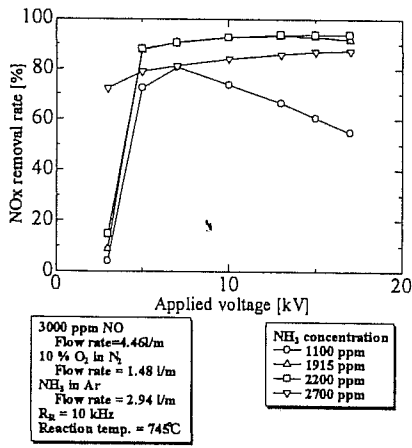


図10 NH₃濃度変化における除去率の変化
Fig.10 NOx removal rates as the applied voltage for a variety of NH₃ concentrations.

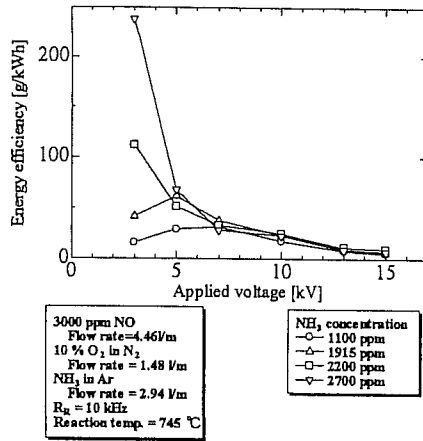


図11 NH₃濃度変化における除去率の変化
Fig.11 Energy efficiencies as the applied voltage for a variety of NH₃ concentrations.

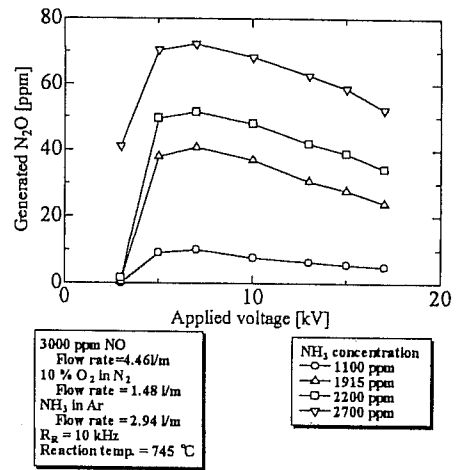


図12 NH₃濃度変化におけるN₂Oの生成量の変化
Fig.12 Generated N₂O concentrations as the applied voltage for a variety of NH₃ concentrations.

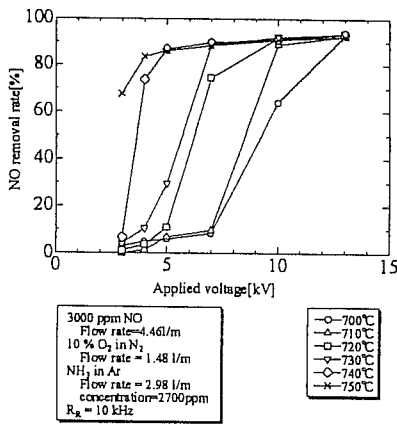


図13 NO温度を変化させたときの除去率の変化
Fig.13 NOx removal rate as the applied voltage for a variety of temperatures.

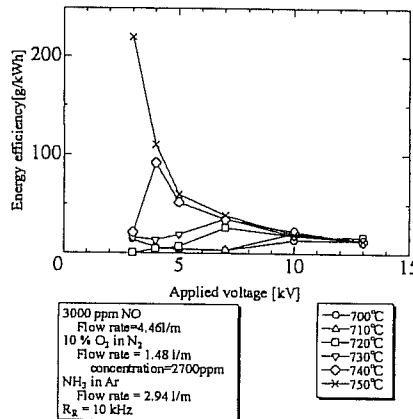


図14 NO温度を変化させたときの除去率の変化
Fig.14 Energy efficiencies as the applied voltage for a variety of temperatures.

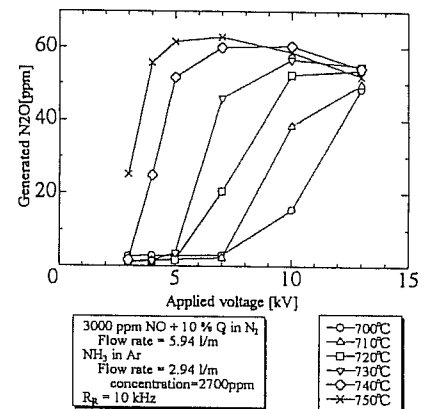


図15 NO温度を変化させたときのN₂O生成量
Fig.15 Generated N₂O concentrations as the applied voltage for a variety of temperatures.

去率を示すことが見てとれる。温度が高いほど小さな印加電圧で上昇していることがわかる。除去効率も温度が高いほど小さな印加電圧で最大値をとることがわかる。

以上の特性はNO濃度が3000 ppmの非常に高濃度の条件にて行われたが、ほぼNO除去率は100%に達しており、さらに高濃度のNOについても除去が期待される。

5. まとめ

NOxガスを実際の排ガスに近づけるために酸素を混入しアンモニアラジカル方式によって脱硝をおこない酸素のNOx除去に及ぼす影響について実験、検討を行った。その結果を箇条書きとしてまとめると以下のとおりとなる。

- (1) 酸素の存在は存在しない場合に比べてより低温におけるNOの除去が可能となる。
- (2) 高効率の除去は、プラズマにエネルギーが消費されない低電圧の印加時に見られる。

- (3) アンモニアに対するパラメータ（流量、濃度）を変化させた場合、NO除去率が大きく変化する電圧の閾値が存在する。NOの温度に対してもこのような閾値が存在する。
- (4) NOの除去と同時にN₂Oの生成が見られるが、NOに対する割合は2%程度である。この場合、プラズマの消費電力が大きくなる（印加電圧を高くすると）、NOの除去率はおおむね100%に近い値を維持したまま、N₂Oの生成量は30%以上低下させることができる。然るに、プラズマ消費エネルギーの増加は大幅なエネルギー効率の低下を招く。
- (5) 本実験条件の範囲内で、最大230 g/kWhのエネルギー効率が得られた。この場合、NOの濃度は3000 ppmの高濃度である。NO除去率はほぼ100%であるので、さらに高濃度における高効率脱硝が期待される。

原稿受付日 平成16年8月23日