

〔研究〕

放電脱硝法における酸素・水蒸気の影響

Influence of O₂ and H₂O on DeNO_x Performance in Corona Discharge Method

藤原正純 谷本充司 恩田和夫
M. FUJIWARA M. TANIMOTO K. ONDA

Pulsed corona discharge was applied for the deNO_x treatment from combustion flue gas. The dominant in processes of this method are assumed to be radical reactions induced by discharge. In order to investigate the influence of O₂ and H₂O on these processes, deNO_x experiments under a constant input power were conducted changing the concentration of NO, O₂ and H₂O. As a result, the increase in O₂ concentration up to 5% seriously degraded the deNO_x performance. It is probably due to the reactions of NO_x production related to N atoms. The moisture content also degraded the deNO_x performance. In the presence of both O₂ and H₂O, the conversion of NO to NO₂ was enhanced. Then, O₂ and H₂O have an interactive relation on the deNO_x process. The most probable process is the reaction related with HO₂, which is produced by the coupling of O₂ with H dissociated from H₂O.

§ 1 はじめに

化石燃料の大量消費と不十分な環境対策の結果、酸性雨による環境破壊が、地球規模の環境問題として解決を迫られている。また、我が国では、大都市圏において、ディーゼル排ガス中の窒素酸化物による大気汚染が深刻化している。このような問題を解決するために、大気圧コロナ放電や無声放電・沿面放電を用いた燃焼排ガス処理法の研究が進められている¹⁻³⁾。これらは、放電により生起する高速電子を利用した非熱平衡プロセスが中心であるため、エネルギー効率に優れた脱硫・脱硝が可能であると期待されている。

本方式は既にパイロットプラントによる試験研究⁴⁾が行われているが、実用化には一層の性能向上が必要である。最近では、無声放電によるディーゼル排ガスの処理⁵⁻⁷⁾パルスコロナと直流コロナの重畳⁸⁾、低電圧化とコンパクト化を目的とした短ギャップ電極⁹⁾等に関する研究が行なわれている。

著者らは、固定発生源を対象としたアンモニア添加方式の放電脱硫・脱硝法に関して研究を進め、これまでに、大気圧パルスコロナ放電を適用した脱硫・脱硝実験を種々の条件下で行い、実用化に向けた特性抽出を行ってきた¹⁰⁻¹²⁾。しかし、実用化に至るには、一層の容積効

率やエネルギー効率の向上が必要であり、そのためには、詳細プロセスを明確にすることが重要であるとの結論を得た¹³⁾。

放電による排ガス処理過程は、次のように推測されている。放電により発生した高速電子が、N₂やH₂Oと衝突し、NやOH等のラジカルを生成する。これらのラジカルによる酸化・還元反応が中心的役割を担っていると考えられている。

この内、窒素原子による還元反応が中心的役割を担っているという推測が、計算機シミュレーション¹⁴⁾や湿式反応器を用いた実験¹⁵⁾により得られている。筆者らはN₂+NOガスの放電処理実験の結果を分析することにより、N原子生成量の推定を行い、理想的な条件下では、還元反応の効率は、実用化レベルにかなり近いことを示した¹⁶⁾。

一方、ディーゼル排ガスのように酸素濃度が10%を越えるようなガス組成では、NO_x生成反応等による脱硝性能の低下が懸念される。また、水蒸気の果たす役割についても十分な解明は行われていない。

本論文では、排ガスの放電脱硝過程における酸素・水蒸気の影響を評価することを目的として、放電入力一定の条件下でガス組成を変化させた実験を行い、その特性を分析することにより、主要な反応過程に関する考察を

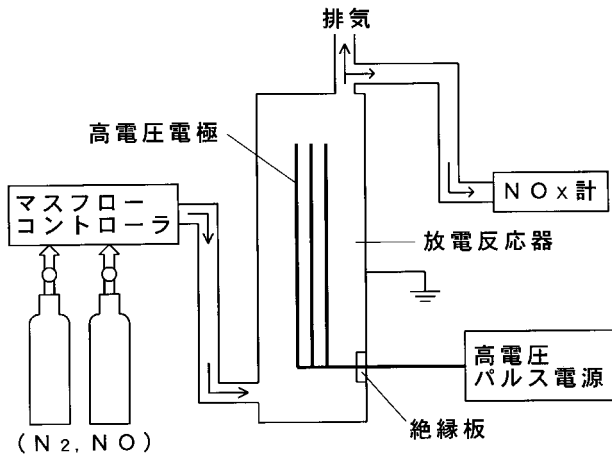


図1 実験装置の構成

行った。

§ 2 実験装置および方法

実験装置の構成を図1に示す。放電反応器にはほぼ大気圧の $N_2 + NO$ ガスを流通させ、パルスコロナ放電を適用し NO_x 計(日本サニエレクトロニクス社製)を用いて NO 、 NO_2 濃度を測定した。本 NO_x 計は、減圧式の化学発光法を採用しており、 NO_2 の測定可能濃度は200ppmまで性能保証している点が特徴である。本実験のように、排ガスの特殊処理を行う実験では、 NO_2 濃度が通常の排ガスよりも高濃度になる場合があるが、通常の排ガス用の NO_x 計では NO_2 の測定可能濃度が30ppm程度のもので注意を要する。

放電反応器の構造を図2に示す。長さ50cm、40mm×80mmの矩形ダクトの内部に、高圧電極として直径0.3mmのステンレス電極3本を配置した構造である。

高電圧供給回路を図3に示す。放電反応器と並列に抵抗 R_p を接続し、短パルス化を図っている。放電波形の一例を図4に示す。同図は高圧電極を正極とする正極性放電の波形である。図3の直流電源の極性を逆にするにより、負極性放電の実験を行った。

放電波形の測定は、電圧プローブ(Tektronix P6015)と電流プローブ(Pearson 110)からの信号をデジタルオシロスコープ(Tektronix TDS620A)に記録し、パソコンへ転送しデータ処理を行った。放電入力計算は、電圧・電流波形の積を時間積分し、100パルスの平均により求めた。

実験は放電入力を一定として、 NO の初期濃度を、0~2000ppmの範囲で変化させた。ガス流量は4 l/min (25換算)、放電反応器中のガス温度は約100℃、放電の繰り返しは720ppsである。

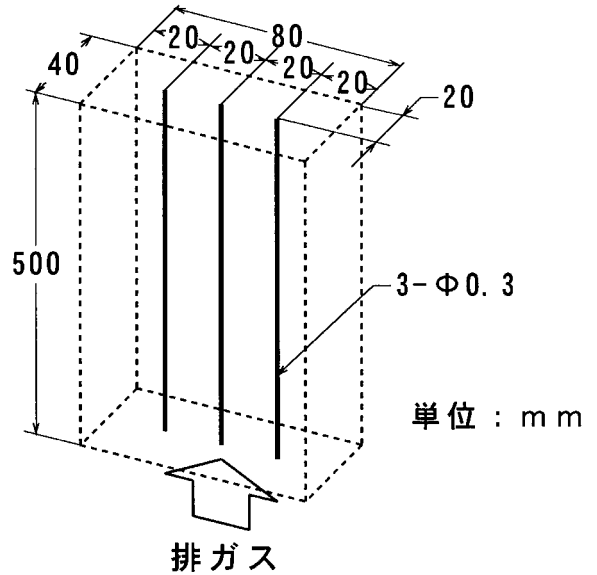


図2 放電反応器電極形状

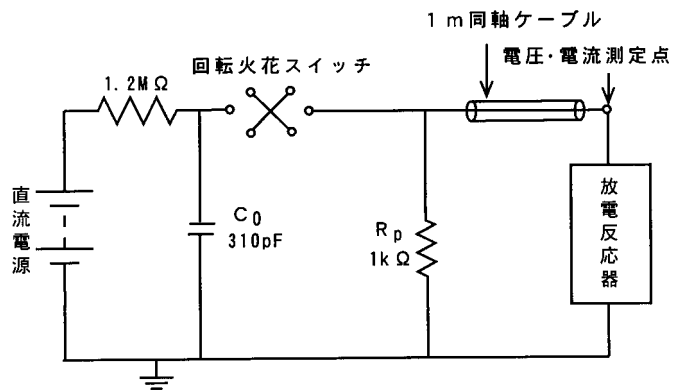


図3 高電圧供給回路

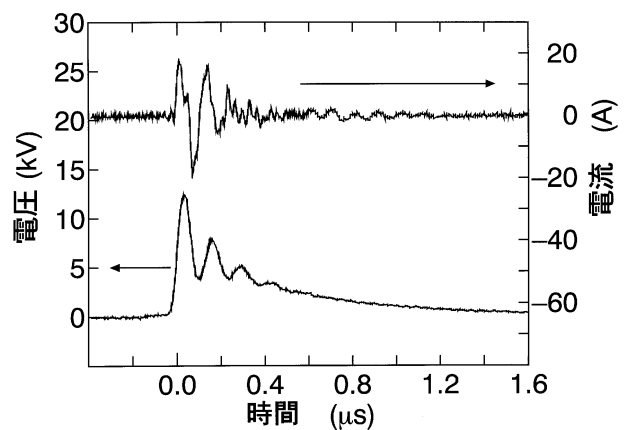
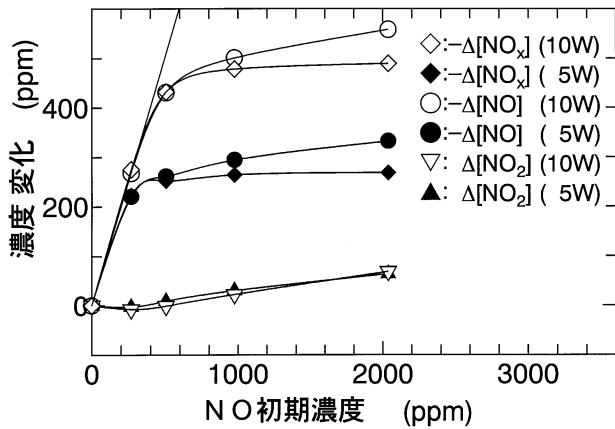


図4 放電電圧・電流波形の一例

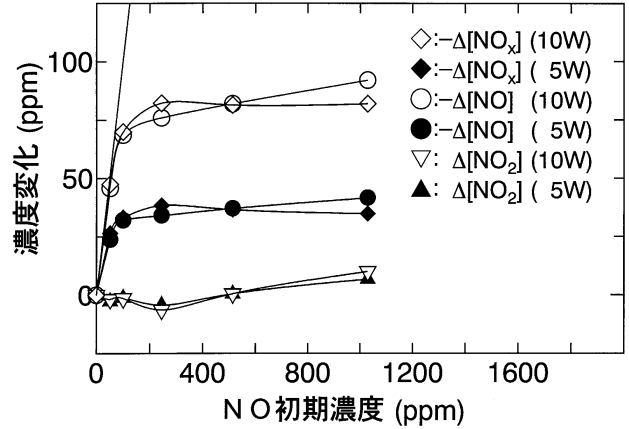
§ 3 実験結果

3.1 $N_2 + NO$ ガス処理実験

$N_2 + NO$ ガスをを用い、放電入力 P が5 Wと10 Wの場合



(a) 正極性



(b) 負極性

図5 脱硝特性のNO濃度依存性 (N₂+NO)

の実験結果を図5(a)(b)に示す。(a)は正極性，(b)は負極性の結果である。[X]はガス成分Xの濃度を，は放電処理の有無によるそれらの濃度変化を示し，増加する場合を正，減少する場合を負とする。図中の直線はNOが完全に除去される場合の特性である。また，

$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2]$$

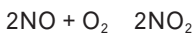
である。

図5より，正極性と負極性とでは，NOとNO_xの除去濃度- [NO]，- [NO_x]に大きな差があることがわかる。いずれにおいても，- [NO]はNO初期濃度の増加に伴い急激に増大した後，緩やかな増加に転ずる。

一方，NO₂はNO初期濃度の増大に伴い増加し，その増加量 [NO₂]は，NO初期濃度に対してほぼ直線的に増加する。NO初期濃度の大きい領域では，- [NO]と [NO₂]の増加傾向は同程度であり，その結果，- [NO_x]はNO初期濃度の増大に対して飽和する傾向を有する。

3.2 酸素添加実験

次に，処理ガスに酸素ガスを添加した実験を行った。O₂の影響により，放電処理を行わない場合にも，NO₂初期濃度の増加が認められる。その結果を図6に示す。図より，NO₂初期濃度の増加は，NO初期濃度とO₂濃度が高いほど大きいことがわかる。従って，NO₂初期濃度の増加は，



の反応によるものと考えられる。反応速度定数に 1.4×10^{-38} (cm⁶molecule⁻²s⁻¹)を採用すると¹⁷⁾，[O₂]=5%，[NO]=1000ppmにおいてNO₂は約0.6ppm/sの割合で増加することになる。放電反応部分の滞留時間は約1.9秒であり，この部分でのNO₂の増加は約11ppmと試算される。計測では約150ppmの増加が認められており，計測系におけ

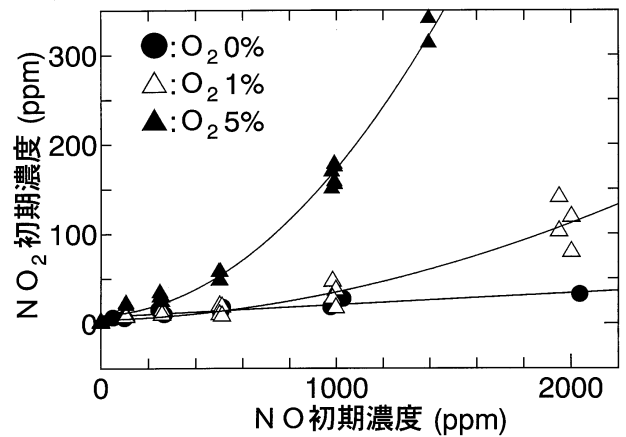


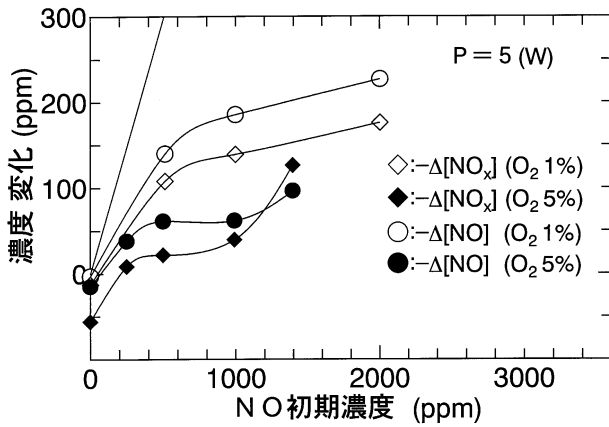
図6 酸素添加によるNO₂初期濃度の増加

る滞留時間が大きく影響していると考えられる。従って，NO初期濃度は厳密には非放電処理時の計測濃度と定義すべき量であるが，便宜上，初期濃度と呼ぶことにする。計測系の影響によりNOがNO₂に変換されることは，放電反応の解析を行う上で問題となる。ガスのサンプリングにおいて窒素希釈を行う等の改良が，今後必要と考えられる。

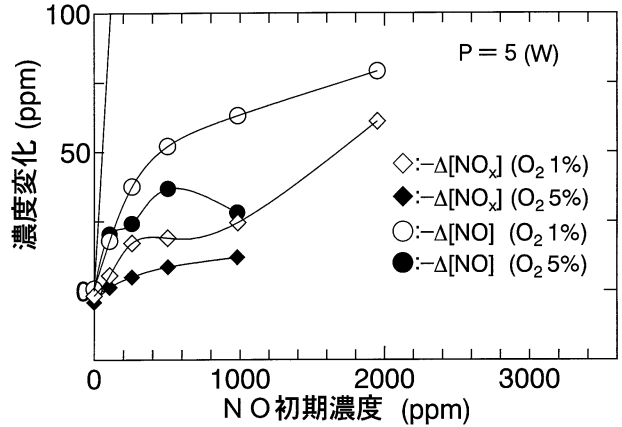
酸素ガスを添加した場合の放電処理実験結果を図7(a)(b)に示す。図より，[O₂]=5%では，NO初期濃度が1000ppm以下の領域においてN₂+NO系に比べ特性が大幅に低下することがわかる。また，NO初期濃度が0の場合には，正極性，P=5(W)において約50ppmのNO_xを生成していることに注意すべきである。

3.3 水蒸気添加実験

H₂Oを5%添加した場合の特性を図8(a)(b)に示す。図では，N₂+NOガスにH₂Oを5%添加した場合(単独系)と，O₂(1%)+H₂O(5%)を添加した場合(共存系)の

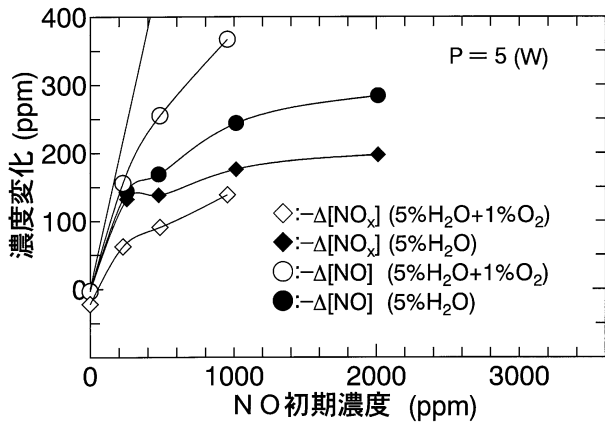


(a) 正極性

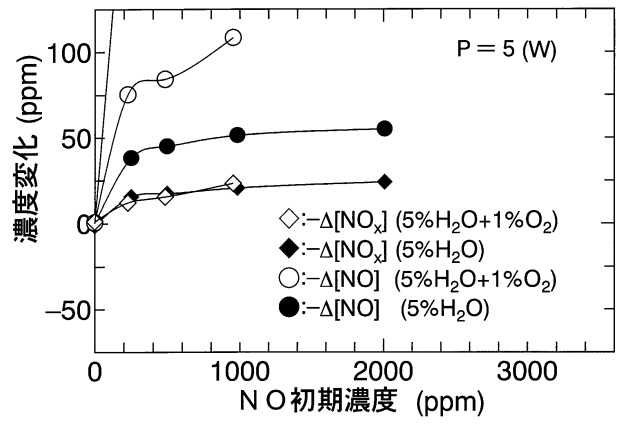


(b) 負極性

図7 脱硝特性における酸素の影響



(a) 正極性



(b) 負極性

図8 脱硝特性における水蒸気の影響

NO濃度依存特性を示す。放電入力Pは5 Wである。

図より、NO除去量については、共存系の方が単独系よりも高い。共存系は、図5の $N_2 + NO$ 系と比較しても、正負極性ともに高濃度域においてNO除去量は高くなっている。単独系と $N_2 + NO$ 系の比較では、ほぼ同程度のNO除去量である。

一方、 NO_x 除去量について共存系と単独系で比較すると、正極性では共存系の方が低く、負極性では同程度であるが除去量そのものは非常に低い。 $N_2 + NO$ 系との比較では、両者とも NO_x 除去量の低下が認められる。

なお、図7および図8において、一部の実験をNO初期濃度1000ppmで打ち切っているが、これは、 NO_2 濃度が、 NO_x 計の性能保証値である200ppmを越えるため、測定値の信頼性が得られないことによる。今後、サンプルガスの希釈を行うことにより、より広範囲な実験を行う予定である。

§4 考察

4.1 窒素原子生成量の推定

図5(a)(b)に示した $N_2 + NO$ ガスを用いた実験では、ガス組成が単純であるため、NO濃度の高い領域では、反応分析が比較的容易である。図5の特性において、 NO_x やNO除去量は、NO初期濃度の増大に対して飽和する傾向がある。これは、一定の放電入力に対して、N原子生成量が有限であるために除去量が飽和する傾向が生ずると考えられる。この領域における反応過程を分析することにより、放電による窒素原子生成量を推定することが可能である¹⁶⁾。酸素・水蒸気の影響を検討する上で、 $N_2 + NO$ ガスの処理過程を参照するために、この推定方式の概略を以下に述べる。

想定される主な反応とその速度定数を表1に示す。表中の速度定数は、100 の値であり、主な3体反応は大気圧として2体反応に換算した。

表1 主な反応と反応速度定数

反応速度定数は373Kの値を示す。単位は cm^3s^{-1} であり、反応(12)以外の3体反応の速度定数は、1気圧、373Kの粒子密度を用いて2体反応に換算した。反応(12)の速度定数の単位は、 cm^6s^{-1} である。

番号	反応式	反応速度定数	文献
1	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N} + \text{N}$		18
2	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N} + 2\text{e}^-$		18
3	$\text{N} + \text{N} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{M}$	9.9×10^{-14}	19
4	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	3.1×10^{-11}	20
5	$\text{N} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO} + \text{M}$	7.7×10^{-13}	21
6	$\text{O} + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2$	1.4×10^{-13}	19
7	$\text{O} + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	1.4×10^{-12}	17
8	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	9.0×10^{-12}	17
9	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N}_2$	1.1×10^{-12}	17
10-1	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	3.0×10^{-12}	20
10-2	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$		
10-3	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}$		
10-4	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$		
11	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	7.8×10^{-16}	17
12	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	1.4×10^{-38}	17

NO濃度が高い場合に生ずる最も主要な反応は反応(4)であり、放電で生成したN原子によりNOが還元され、 N_2 となる。ただし、この反応によりO原子が生成する。

O原子は、反応(7)によりNOを NO_2 へ酸化するが、一方では、反応(8)により NO_2 をNOに還元する。反応(7)と(8)の比較では、反応(8)の方が圧倒的に早い。その結果、反応(7)と(8)の大部分は対反応を形成し、結局、



の反応が進行することになる。一部、対を形成しない反応(7)が NO_2 の増加として計測されている。

その他の反応は、計測値に対して約8%程度の影響に止まるという推定が、解析的に得られている¹⁶⁾。

結果的に、反応(4)で生成したO原子は、反応(7)から反応(8)を除いた部分が NO_2 の増加に寄与するのみである。そうすると、NO除去量の内、 NO_2 へ変換された分量を差し引いた量が、反応(4)による除去量に対応することになる。即ち、NOx除去量がN原子生成量に対応する。

図5(a)(b)においても、NO初期濃度の増大に対して、NOx除去量が一定値に収束しており、この収束値がN原子生成量と一致すると考えられる。

この推定方式を図5(a)の結果に適用すると、正極性5Wの放電入力における、N原子生成総量は265ppmと推定され、N原子1ヶの生成に必要なエネルギーは、約70eV/N-atomと試算される。放電入力の内、N原子の生成に利

用されたエネルギーの割合を有効利用率とすると、有効利用率は約8%となる。

生成したN原子の全てが脱硝反応に活用されたとすると、ディーゼルエンジンへの適用において、エンジン出力の10%の放電入力により排ガス中の約350ppmの脱硝が可能である。従って、ラジカル生成効率の面では、本方式の有望性は非常に高いことがわかる。

4.2 酸素の影響

図7においては、酸素5%含有の場合にNOx除去量の減少が顕著である。この原因として、N原子生成量の低下と、逆反応によるNOxの生成の2つの可能性がある。同図(a)において $[\text{O}_2] = 5(\%)$ 、NO初期濃度=0(ppm)の場合には、50ppm程度のNOxが生成している。この内、NOの生成は少なく、大部分は NO_2 の生成である。この生成量は、NOxの生成反応と除去反応が競合した後の最終結果であるから、放電によるNOx生成反応の総量は、さらに大きい値である。従って、 O_2 含有時におけるNOx除去特性の低下は、NOx生成反応による影響が大きいと推測される。

NOx生成反応には、 N_2 の結合を解離することが必要であるため、イオン反応を別とすると、O原子は関与しない。NOx生成反応は、N原子の介在する反応(5)(10-2)(11)に限定される。反応(5)は、O原子の密度が低く、無視できると考えられる。

NO初期濃度=0(ppm)の場合には、反応(11)の $\text{N} + \text{O}_2$ 反応によりNOが生成し、その後、NOがOや O_2 と反応し NO_2 に変換したと考えられる。しかし、反応(11)の速度定数は、反応(4)と比較して約5桁程小さい。NO初期濃度=1000(ppm)、 $[\text{O}_2] = 5(\%)$ とすると、 O_2 とNOの濃度差は約50:1であるから、NO濃度の増大に伴い、反応(11)の影響は小さくなる。

別の可能性として、ガス混合速度が小さい場合に、放電領域では、局所的にNO濃度が大幅に低下し、反応(11)による生成反応が支配的となっている可能性がある。図7(a)の5% O_2 系において、NO初期濃度>1000(ppm)の領域で除去量が増加しているのは、この機構が成立しなくなった影響を示す可能性がある。

一方、反応(10-2)によるNO生成反応が、NO濃度が高い場合の有力な候補として考えられる。Oや O_2 の影響により NO_2 が増大すると、 $\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$ によりNO生成反応が進行する。この反応がNO除去反応と拮抗することにより、NOx除去量が大幅に減少するという推定が得られる。

今後、より詳細な実験や計算機シミュレーションにより解明を進めることが必要である。

4.3 水蒸気の影響

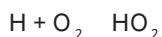
図8と図5の比較により、5% H_2O を含有する単独系と $N_2 + NO$ 系の除去特性を比較すると、NO除去量はほぼ同程度であるが、NOx除去量については、 H_2O を含む場合に低下が認められる。 H_2O の解離によりOHが生成し、NOx除去反応は著しく促進されることが予見されたが、予想に反して、顕著な促進効果は認められない。この結果から、放電排ガス処理においてOHは支配的ラジカルではないという推定が得られる。計算機シミュレーションでそのような結果が得られたという報告がある²¹⁾。また、水野らの湿式放電処理実験でも、還元反応が全体の約50%を占めるという結果が得られている²²⁾。本実験結果は、ある程度これらを裏付けるものとなっている。

NOx除去特性が低下する原因としては、以下の理由が考えられる。水蒸気の放電解離により生成したOHは、 N_2 とは反応しないので、直接NOxの生成には寄与しない。OHはNOxと反応し、硝酸や亜硝酸を生成し、NOx除去反応を促進する。その一方で、N原子と H_2O の関与する反応を経由したNOx生成反応が発生し、結果的にNOx除去量の減少に帰結すると考えられる。詳細は、今後の課題として、解明が必要である。

4.4 酸素 + 水蒸気の影響

図8(a)(b)に示す H_2O と O_2 の両方を添加した場合の実験結果も興味深い。この場合には、NO除去特性は $N_2 + NO$ 系よりも高い。一方、NOx除去特性は、 $N_2 + NO$ 系よりもかなり低下する。

この原因として、 H_2O の放電解離により生ずるH原子の影響が考えられる。即ち、



の反応が進行し、NOから NO_2 への酸化が促進すると考えられる。この反応には酸素が必要であることから、 H_2O と O_2 の共存系に特有な反応である。今後は、両者の濃度を変化させた場合の処理特性を求め、計算機シミュレーションとの照合を進めることにより、反応機構の解明が可能と考えられる。

§ 5 まとめ

大気圧コロナ放電を用いたNOx処理を行い、その処理特性より反応機構の分析を行った。最も単純なガス組成である $N_2 + NO$ ガスの放電処理においては、高濃度領域の特性を定量分析することが可能であり、その結果、窒素原子生成量の推定値が得られる。本報では、より複雑な

ガス組成として、酸素・水蒸気を添加した場合について、NOx処理特性を求め、分析を行った。

酸素を添加した放電処理実験においては、酸素濃度5%においてNOx除去量が大幅に低下した。その原因として、局所的にNO濃度が低い領域における $N + O_2$ 反応によるNO生成が考えられる。別の可能性として、酸素の影響により NO_2 が増大し、 $N + NO_2 \rightarrow 2NO$ によるNO生成が考えられる。

水蒸気を添加したガス処理実験においても、NOx除去量の低下が認められた。水蒸気の放電解離により生成したOHが、NOxと反応し、硝酸や亜硝酸となり、NOx除去反応を促進する。その一方で、N原子と H_2O の関与する反応を経由したNOx生成反応が発生し、結果的にNOx除去量の減少に帰結すると考えられる。

酸素・水蒸気の両方を添加した脱硝実験では、NO除去量は増大するが、NOx除去量は低下する。この原因としては、 H_2O の放電解離により生成したH原子が O_2 と反応し HO_2 となり、NOから NO_2 への酸化を促進すると考えられる。このように、酸素と水蒸気は、NOx除去反応において、相互作用が認められる。

以上の結果では、 $N_2 + NO$ ガスについては、ある程度の定量分析が可能であるが、酸素・水蒸気を含有する場合には、主たる反応経路の推定に止まり、定量分析には至っていない。今後、より詳細な実験や計算機シミュレーションを行い、反応過程を分析することが必要である。酸素の影響はディーゼル排ガスへの適用を検討する上で、非常に重要な課題である。水蒸気の影響も、硝酸の生成と直結するため、より精密な分析が必要である。

謝 辞

本実験に当たり、東京理科大学の卒研生であった長谷川和大君には多大なご協力を頂いた。深く感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 吉岡, 電学論B, 113巻5号(1993) 463
- 2) 水野, プラズマ・核融合学会誌70巻4号(1994) 342
- 3) 栃久保, 渡辺, 応用物理66巻6号(1997) 576
- 4) G.Dinelli, L.Civitano & M.Rea, IEEE Trans. Ind. Applicat., 26, 3 (1990) 535
- 5) 東, 藤井, 電学論A, 116-10 (1996) 868
- 6) R.Bendahan, M.Higashi & K. Fujii, 電学論A, 117-7 (1997) 773
- 7) R.Bendahan, K. Fujii & M.Higashi, 電学論A, 118-4

- (1998) 380
- 8) E.M.van Veldhuizen,W.R.Rutgers & V. A.Bityurin, Plasma Chemistry and Plasmamrocessing,16, 2 (1996) 227
- 9) M.A.Jani,K.Takaki & T.Fujiwara,Rev.Sci. Instruments, 69, 4 (1998) 1847
- 10) 恩田, 加藤, 春日, 機学論 B, 60巻575号 (1994)2607
- 11) 加藤, 春日, 藤原, 恩田, 電学論 D, 115巻8号(1995) 1046
- 12) K.Kato,Y.Kasuga,M.Fujiwara & K.Onda,Electrical Eng.in Japan, 116, 4 (1996) 94
- 13) 藤原, 谷本, 春日, 恩田, 加藤, 平成 8 年度環境保全成果集, (環境庁, 1997) 29-1
- 14) A.C.Gentile & M. J.Kushner, J. Appl. Phys., 78 (1995) 2074
- 15) A.MizuNO et al, IEEE Trans. Ind. Applicat. 31, 6 (1995) 1463
- 16) 藤原, 谷本, 春日, 加藤, 恩田, 電学論 A,118巻9号 (1998) 930
- 17) R. Atkins et al., Atmospheric Environment, 26A, 7 (1992) 1187
- 18) Y.Itikawa et al.,J.Phys.Chem.Ref.Data, 15, 3 (1986) 985
- 19) C.Willis & A.W.Boyd,Int.J. Radiat.Phys.Chem., 8 (1976) 71
- 20) D.L.Baulch et al.,J.Phys.Chem.Ref.Data, 13, 4 (1984) 1259
- 21) J.C.Person & D.O.Ham,Radiat.Phys.Chem., 31 (1988) 1

(1998.10.19受付)

著者紹介



藤原 正純
Masanori FUJIWARA
エネルギー部
fujiwara@etl.go.jp
放電励起化学及び放電排ガス処理等の研究に従事。



谷本 充司
エネルギー基礎部
Mitsumori TANIMOTO
tanimoto@etl.go.jp
レーザー, プラズマ及びクラスターの応用技術の研究に従事。



恩田 和夫
Kazuo ONDA
豊橋技術科学大学電気電子工学系
onda@eee.fut.ac.jp
放電脱硝などの地球環境維持技術や, 燃料電池や二次電池, 水電解などのエネルギー変換技術の研究に従事。