

論 文

極短パルスコロナ放電による燃焼排ガスの脱硝について

増田 閃一*, 奥彦**

(1987年5月30日受理)

Removal of NO_x from Combustion Gas by Corona Discharge Induced by Very Sharp Pulse Voltage

S. MASUDA* and W. YAN**

(Received May 30, 1987)

A laboratory test was made of the removal of NO_x from a model gas simulating a combustion gas with the aid of an intense corona discharge induced by an extremely sharp rising, narrow pulse high voltage. The polarity of the pulse voltage, its rise time, gas residence time in the corona zone, temperature and composition of the gas had a great influence on the performance of NO_x removal. In the lower temperature range below 150°C a substantially higher De NO_x effect could be obtained with a positive polarity than with a negative one. Above this temperature, however, the situation had reversed so that a negative polarity indicated a better De NO_x performance. The existence of water vapour enhanced the De NO_x greatly, in particular the removal of NO_2 . It is anticipated that NO_2 will be converted into nitric acid with OH radicals produced, so that its decomposition into NO by the pulse corona could be avoided. This was likely to produce the increased reduction of NO, too. Typical examples of the De NO_x performance were 98% removal rate for the parameters: initial concentration: 200 ppm NO; pulse rise time: 50 ns; pulse polarity: positive; pulse peak voltage: 88 kV for 5 cm gap; gas temperature: ordinary; gas residence time: 5 s.

1. はじめに

ガス中でコロナ放電が起こると OH, O, O_3 , O_2^- , O_2^* , N, N_2^* 等の、ラディカルや活性種が発生し、これによるプラズマ化学反応を各種の物理化学的な処理に広く応用しうる可能性が存在する。たとえば、この方法によれば燃焼排ガス中に含まれる NO_x , SO_x , HCl, 水銀蒸気その他のガス状汚染物質を有效地に除去することができる。

直流コロナ放電による燃焼ガスの脱硫脱硝については、すでに報告があるが電力効率が低いため、実用化に至っていない¹⁾。これは、上記活性種の生成に役立つのは加速された電子のみであるが、直流コロナ放電ではイオン輸送に電力の大部分を消費するからである。この難

点を克服するため筆者の一人は共同研究者とともにコロナ電極系に立上り時間と幅がきわめて短い極短パルス電圧を印加する方式を試みた²⁾。すなわちこの場合、(i)火花電圧が大幅に上がって、コロナ空間に非常に高い電界がかけられる。(ii)またその印加時間が短いためイオンの加速を抑制しつつ電子のみを加速してそのエネルギーを上昇することができ、イオン温度に比べて電子温度の著しく高い非平衡プラズマを形成でき、上記活性種生成の総合エネルギー効率を大幅に向上しうる可能性がある。そこで、この点に着目してモデルガスで脱硝実験を行ない、この方法がきわめて有効かつ有望であることを確認するとともに、一般に極短パルスコロナによる新しいプラズマ化学プロセスを PPCP (pulse corona induced plasma chemical process の略) と名づけた。

この実験では立上り時間が約 100 ns ときわめて短く、半値幅が 200~500 ns ときわめて狭い極短パルス高電圧による著しく強力なコロナ放電により、NO は速やかに NO_2 に酸化され、さらに電界の値をある閾値 (常温常圧の大気中で約 12 kV/cm) 以上に上げると NO_2 も有効に除去された。そこで今回著者らは NO の酸化に大きな

* 福井工業大学 (910 福井市学園 3-6-1)

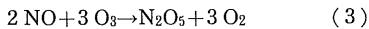
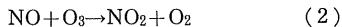
Fukui Institute of Technology, 6-1, Gakuen 3-chome, Fukui, 910 Japan

** 東北師範大学物理系 (中華人民共和国吉林省長春市)
Department of Physics, North East Normal University, Chang-Chun, Jirin Province, People's Republic of China

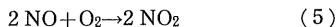
影響を及ぼすと考えられるパルスの極性および立上り時間、ガスの温度、ガス中に含まれる水分あるいはパルス電力などさまざまな因子の効果について、モデルガスを用いてより詳細な実験的研究を行なった。以下、その結果につき報告する。

2. PPCP による NO 酸化についての考察

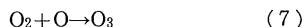
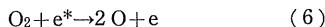
極短パルス高電圧によるコロナ放電では、基本的には直流コロナ放電の場合と同じく原子状酸素 (O) およびオゾン (O_3) が生成され、NO は次式のように酸化されると考えられる^{3,4)}。



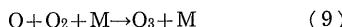
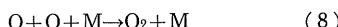
なお、(3)式における N_2O_5 は O_3 が過剰に存在する場合に生成するといわれている。また、熱作用の大きい放電形式では温度上昇により次の反応も生じる。



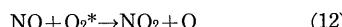
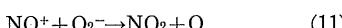
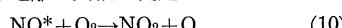
一方 O および O_3 の生成反応におけるおもな素反応は、次式の過程



であり、このほか O は再結合により O_2 に戻るものもある。O の再結合や O_3 の生成には以下に示す気体分子 M を介しての三体衝突が支配的で、M は N_2 ガスなどであるとされている。



上記のほか PPCP による NO の酸化には、他のラジカル反応も大きく寄与する可能性がある。たとえば、 H_2O の存在下では電子射突による H_2O の解離で OH ラジカルが生成し、後に述べるようにこれによる NO_2 の HNO_3 への転化と、その結果として NO_2 の NO への分解の抑制とが生ずるものと考えられる。また、極短パルスコロナ放電場では直流コロナに比べて著しく高い電界をかけうるので、励起や電離が大幅に促進される。



などの反応も生ずる可能性がある。

生成した NO_2 に対する PPCP の作用には、 NO_2 がより高次の酸化物（たとえば N_2O_5 等）に酸化される反応と NO に分解される逆反応とが考えられ、さらにガス中に水分が存在するときはガス中に OH ラジカルを生じて上述のように HNO_3 に転化するものと考えられ、また

NH_3 を添加すると NH_4NO_3 となるものと考えられる。いずれにせよ PPCP による NO と NO_2 の除去に当たっては (i) NO の酸化を促進するとともに、(ii) NO_2 の転換固定を促進してその逆反応を抑制するという 2 点がもっとも重要な要素と考えられ、前者には O が後者には OH ラジカルが主要な役割を演ずるものと想定される。

3. 実験方法

実験装置の概略を図 1 に示す。脱硝反応用セルは、内径 100 mm、長さ 550 mm のステンレス製円筒の中心に放電極として 4×4 mm の角線を取り付けたもので、円筒形電気集塵装置と同様の構造になっている。セルは恒温槽中におき、ガス温度を常温から 400°C までの範囲で任意の値に設定できる。図 2 に極短パルス発生回路を示す。昇圧トランジスト二次側の高電圧が整流されてコンデンサ C を充電、次いで回転火花スイッチがこれを放電極に短絡する。この場合 C の電圧はインダクタンス L および、抵抗 R を通じて放電し、R の両端に上述の極短パルス高電圧が発生する。L の大きさを変えることによってパルス電圧の立上り時間を調節する。回転火花スイッチの回転速度は 1,500 rpm に設定されており、したがってパルス繰返し周波数 f_p は 50 Hz である。

試料ガスとしては市販の NO および空気のボンベガスを混合、それぞれの流量を調整することによりセル内の滞留時間および NO の濃度を変化させた。NO の初期濃度は、一般の排ガス中の濃度と同程度 (200 ppm) に設

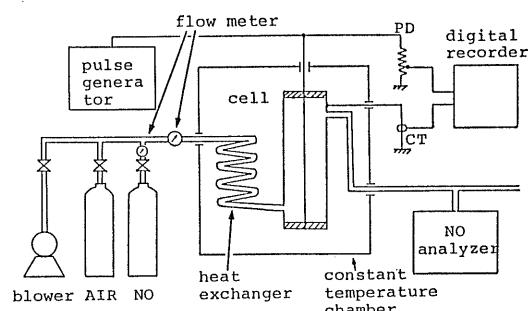


図 1 実験装置の概略図

Fig. 1 Experimental setup.

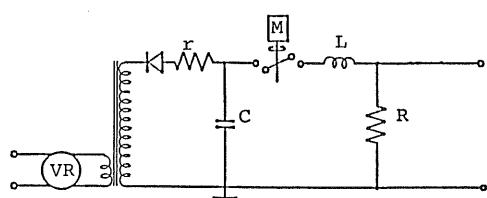


図 2 パルス発生回路

Fig. 2 High-voltage nanosecond pulse generator.

定した。NO および NO₂ の濃度は化学発光法を用いた NO_x 分析計(島津製作所製: NOA-305)によってセル出口で測定し、極短パルス電圧印加時のセル出口における NO, NO₂ の濃度変化を調べた。この場合電圧を印加しないときの測定値をそれぞれの初期濃度とした。

図2の回路で得たパルス電圧電流の波形は、高圧プローブ(パルス電子: EP-50 K), 電流プローブ(ソニー・テクトロニクス: P 6021)を用いて検出のうえ、デジタル・メモリ(岩崎通信機: DM-901)に記憶させこれらのデータをマイクロコンピュータに取り込んでコロナ放電電力を計算した。電圧、電流およびコロナ電力の波形の一例を図3に示す。

4. 実験結果

4.1 NO の酸化とコロナ電力との関係

図4に、コロナ電力と NO および NO₂ の出口濃度との関係を示す。ガスの温度、相対湿度、セル内滞留時間は、それぞれ 20°C, 65%, 10 s, NO の初期濃度は 180 ppmである。図から明らかなように、極短パルスコロナを用いた場合の NO の酸化に対する電力効率は、直流コロナの場合よりも約 3 倍高くなっている。同様に、NO 酸化の電力効率はパルスの極性で差を生じないことがわかる。

4.2 極短パルスコロナの極性の影響

図5に、パルス電圧の波高値に対する NO および NO₂

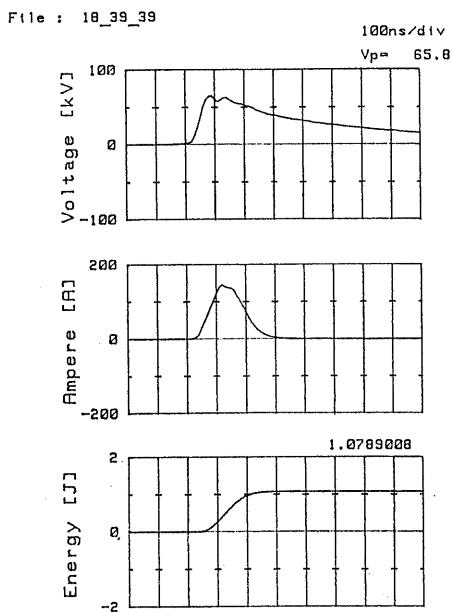


図3 電圧、電流および電力の波形

Fig. 3 The waveforms of pulse voltage, current and energy.

の出口濃度を示す。ガスの温度、相対湿度、滞留時間はそれぞれ 20°C, 65%, 10 s である。またパルス立ち上り時間は、150 ns, パルス幅は 300 ns である。電圧波高値を電極間隙 5 cm で割れば波高値平均電界となる。同一の波高値に対する NO の出口濃度をみると、パルスの極性が正の場合は負の場合に比べてはるかに早く NO が酸化され、単位セル容積単位時間当たりの NO 除去率すなわち容積効率が大幅に向かうことがわかる。これは、正極性のパルスコロナがストリーマ状に対向電極まで伸びて反応セル内の空間全体が非平衡プラズマ領域となるのに対して負極性の場合は少なくとも常温下では放電域が放電極の近傍に局限され生成活性種の量に大差を生ずるためと考えられる。したがって本実験の条件下(常温)で

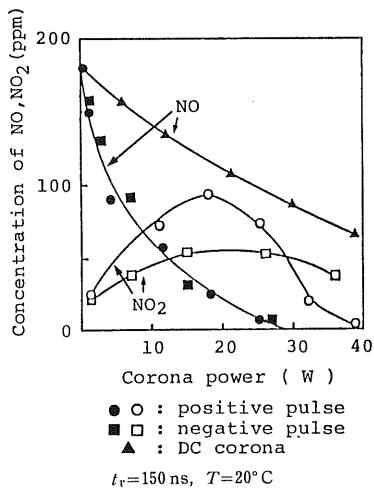


図4 NO 酸化と電力の関係

Fig. 4 The effect of polarity (Power-base)

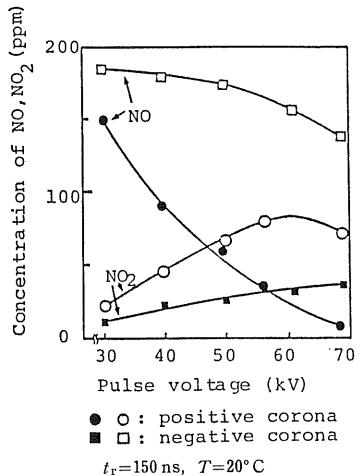
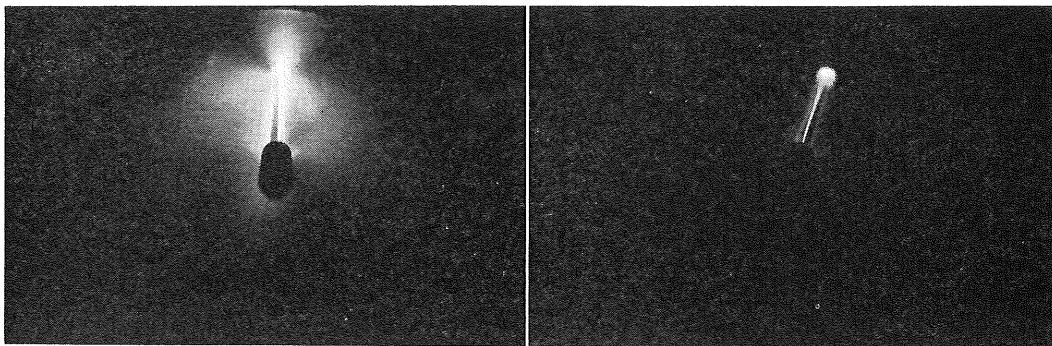


図5 電圧極性の影響

Fig. 5 The effect of polarity (Voltage-base).



a) Positive pulse corona
 $t_r=150\text{ ns}$, $V_p=60\text{ kV}$

b) Negative pulse corona
 $t_r=150\text{ ns}$, $V_p=60\text{ kV}$

図 6 正、負パルスコロナ放電の写真

Fig. 6 The effect of pulse voltage polarity on discharge.

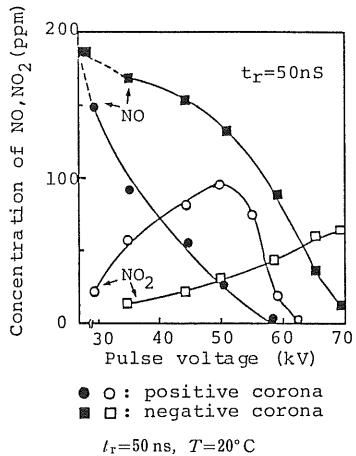


図 7 パルス立上り時間の影響

Fig. 7 The effect of pulse rise-time on NO removal.

は正の極短パルスを用いるほうが装置が小型化して有利であるといえる。

4.3 立上り時間の影響

4.2 節の場合と同じ実験条件の下で、パルス電圧の立上り時間 T_r を 50 ns に変えて、NO の酸化に対する影響を調べた結果を図 7 に示す。

電圧波高値を増加させていくと、NO は減少し、酸化によって生じた NO_2 の濃度が増加していく。しかし波高値がある値をこえると NO_2 もプラズマ化学反応によって高次の酸化物に転換され、その濃度は減少に転じる。本実験では正極性の場合、電圧波高値が 60 kV (波高値電界強度 12 kV/cm) を越えると NO だけでなく NO_2 もほとんどすべて除去されている。負極性の場合も同様な経過をたどるものと予想される。

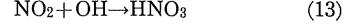
図 7 と図 5 を比較すると、パルス電圧の立上り速度が

NO の酸化に大きな影響を有し、極性が正の場合だけでなく負の場合にも立上りの急峻なパルスほど NO の酸化を促進することがわかる。

図 8 の写真是正極性のパルスストリーマの伸展に及ぼすパルス立上り時間の影響を示す。立上り時間が短くなると、ストリーマの伸長が促進されるとともにコロナ放電が激しくなる様子が示されており、このことから NO および NO_2 の除去が促進されることが理解できる。

4.4 H_2O の影響

H_2O が NO の酸化に及ぼす影響を調べるために、 H_2O を含まないガスと相対湿度 65% のガスを用いて比較実験を行なった。ガス温度は 20°C、滞留時間は 10 s、パルス電圧の極性は正、立上り時間は 50 ns とした。その結果を図 9 に示す。 H_2O の存在下で反応促進が起こることが本実験により確かめられた。本実験では、 H_2O が存在する場合は、初期濃度 200 ppm 程度の NO が、波高値 60 kV (12 kV/cm) で全部消失するとともに NO_2 も除去される。これに対して、 H_2O が存在しない場合は、波高値が 60 kV 以上になっても NO_2 の減少は起こらず、しかも NO も 60 kV 以上で増加する傾向を示す。これは H_2O の存在下では OH ラジカルの生成によって



の反応を生じて NO_2 が除去固定され、 NO_2 の NO への PPCP による分解が抑制されるという 2 章に述べた仮説によって説明ができる。水分の存在による NO 除去の促進は NO_2 分解による NO 生成の抑制に由来する 2 次的効果にほかならないと考えられる。したがって NO_2 減少の開始する波高値電界の閾値は PPCP による OH ラジカル生成の閾値であると考えられる。

4.5 温度の影響

温度の影響を調べるために、ガス温度を室温 (20°C) から 250°C まで変化させ測定を行なった。ガス温度をパラ

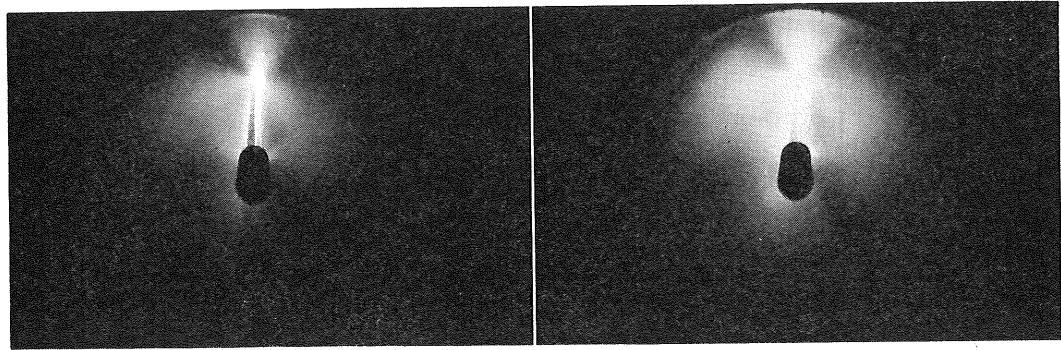
a) $t_r=150\text{ ns}$, $V_p=60\text{ kV}$ b) $t_r=50\text{ ns}$, $V_p=60\text{ kV}$

図 8 パルスコロナ放電の写真

Fig. 8 The effect of pulse rise-time on discharge.

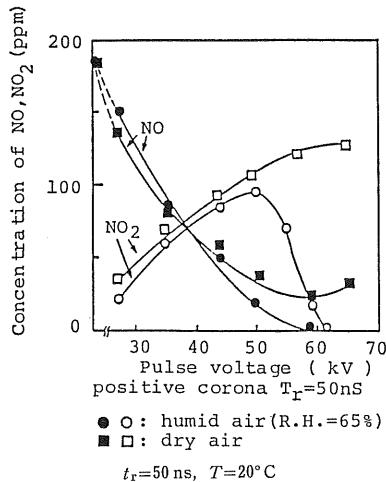


図 9 湿度の影響

Fig. 9 The effect of humidity.

メータにとり、正極性と負極性のそれぞれの場合についての波高値電圧と NO および NO₂ の出口濃度との関係を図 10 に示す。ただし、ガスの滞留時間は 10 s、極短パルス電圧の立上り時間は 50 ns である。

正極性の場合は、図 10(a) に示したようにガス温度が高いほど NO の除去が進みにくくなる傾向が見られる。すなわち(i)ガス温度が 100°C 以下のときは印加パルスの波高値が増加するのに伴って NO の濃度は単調に減少していくが、(ii)これよりも高い温度領域では電圧波高値がある値をこえると NO の濃度が逆に上昇する傾向が表われ、(iii)250°C 以上では NO はほとんど減少せず、むしろ波高値の増大とともにその濃度が増加していくという結果となる。これは式(4)による N₂ の酸化による NO の生成が生じたことを暗示しているように思われる。

負極性の場合は、図 10(b) に示したように、(i)波高値が高くない範囲 (55 kV 以下) では温度が高いほど NO の除去が促進され、正極性の場合と大きな差異がある。(ii)波高値が 55 kV (11 kV/cm) 以上になるとガス温度が高い場合波高値の増大に伴って、NO の減少が低下し、(iii)250°C の場合には NO 濃度が波高値とともに少しずつ増加していく。しかしこの傾向は正極性の場合ほど顕著ではない。たとえばガス温度 250°C で波高値電圧 60 kV (12 kV/cm) の場合について比較してみると、初期濃度 200 ppm 程度の NO が、正パルスの印加によって 150 ppm まで減少するのに対して、負パルスでは 70 ppm にまで減少する。したがって、ガス温度が高い場合 (100°C 以上の場合) には、NO の除去には正極性よりも負極性のほうが有利となり常温と逆の結果となることがわかる。

ガス温度が高くなると、電子の平均自由行程が増加するので、O や OH ラジカルの生成が比較的低い電界で行なわれるようになる反面、電界を上げると式(4)、(5)の反応が支配的になって NO_x(NO+NO₂) が増えていくので、全体の脱硝効果はこれらのバランスで定まるものと考えられる。すなわち正極性のパルスコロナでは電界強度の強いストリーマ先端部分がパルスのたびに電極間隙全体を走査するので、高温下では N₂ からの NO, NO₂ の生成が顕著となり、図 10(a) の傾向が生ずると考えられる。

負の極性の場合は N₂ からの NO, NO₂ の生成にあづかる高電界域が放電極近傍に限られるので、ガス温度が高くても NO, NO₂ の発生量は多くないが、温度が上り電界強度が高くなるとやはり負ストリーマも空間全体にのびて NO, NO₂ の生成領域が拡大し、結果的に図 10(b) の特性を示すものと考えられる。これらのことから PPCP による脱硝反応には温度の上昇に伴い空間に最適の反応

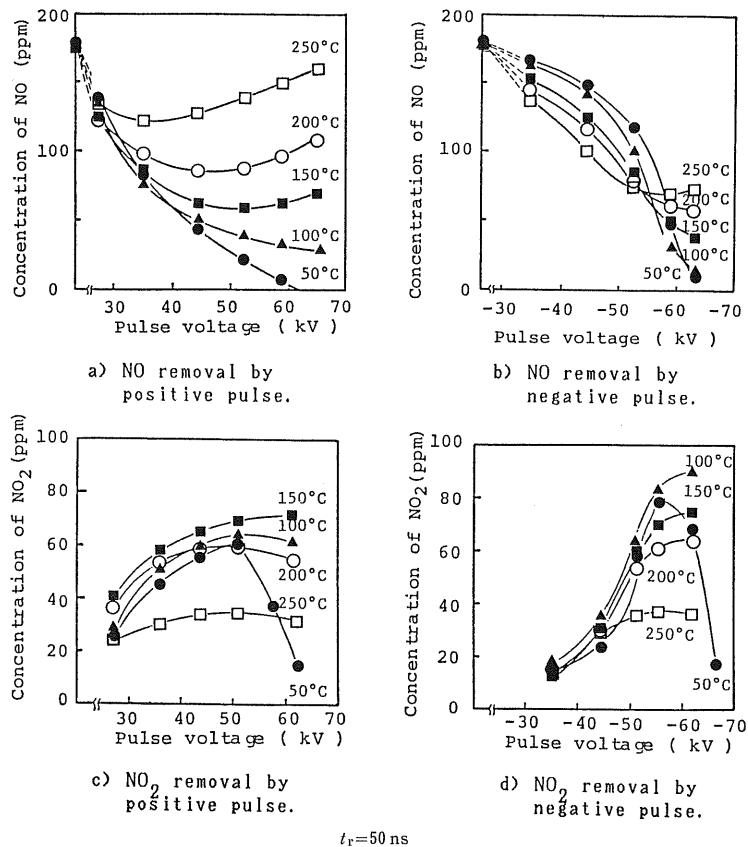


図 10 溫度の影響

Fig. 10 The effect of temperature.

条件が得られるよう、すなわち全体として最大の O, OH の生成があり、かつ NO₂ の逆反応や酸化反応が生じないような電子平均自由行程が保持されるよう、波高値電圧を選ぶことが重要な要件となるといえよう。

4.6 滞留時間と初期濃度の影響

ガス流量を変えることより滞留時間を 3 s から 30 s までの範囲で変え、それに対する NO 濃度の変化を調べた。実験条件は、NO の初期濃度 200 ppm, 温度 20°C, 相対湿度 65%, パルス電圧の立上り時間 50 ns である。図 11 にその結果を示す。

ただし、図 11 の縦軸は対数座標である。図 11 から明らかなように、波高値電圧をパラメータにとると、滞留時間と NO の濃度との関係は片対数座標上で直線になる。

また、一定の波高値電圧の下では、滞留時間が長いほど NO の濃度の減少が著しい。すなわち、処理ガス量が少ないと NO の濃度は容易に減少する。これは、滞留時間が長い場合（すなわち処理ガス量が少ない場合）、単位ガス量当たりの投入コロナエネルギーが大きく、コロナ

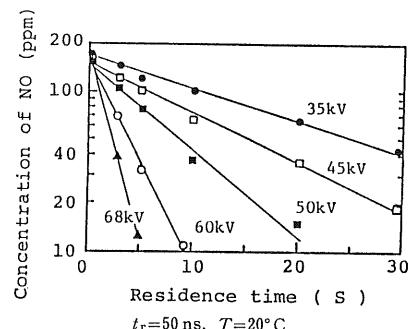


図 11 NO 酸化と滞留時間の関係

Fig. 11 NO oxidation as a function of time.

放電により発生した活性種の量が NO や NO₂ に対して多くなるためであると考えられる。次に NO の初期濃度を 60~600 ppm の範囲で変化させて NO の濃度の影響を調べた。その結果、一定の印加電圧と実験条件下では、NO の除去量は初期濃度と関係なく一定であること、および NO の除去率（除去量/初期濃度）は初期濃度が高いほど低くなることがわかった。NO の除去量が

濃度と無関係なのは、この反応が活性種の生成量で支配される領域にあるためと考えられる。すなわち一定の放電エネルギーによって発生したオゾンや活性種の量が一定であり、また生成 NO_2 からの逆反応も一定となるため NO の除去量も一定になるためと考えられる。

ただ、 NO の濃度があまり低すぎる (60 ppm 以下) と除去量は少なくなる傾向がある。これは活性種が NO と衝突して反応する確率が低くなるため、反応速度がおそくなることによると思われる。

4.7 NH_3 の影響

200 ppm 程度の NO に対して 1,000 ppm の NH_3 を添加して実験を行なった。実験条件は、ガス温度 20°C、滞留時間 10 s、立上り時間 50 ns である。負極性の場合の結果を図 12 に示す。 NH_3 が存在する場合は NO が速く酸化され、 NO_2 も速く除去される。この場合、放電後電極上に白い粉が見られた。これは NO_2 が NH_3 と反応して生成した硝酸アンモニウムと思われる。 NH_3 との反応で NO_2 が固定されその NO への PPCP による分解が抑制されるので、 NO の酸化が促進されるという過程はすでに述べたとおりである。

正極性の場合は、 NH_3 の添加効果はまったく現われなかつた。と同時に NH_3 を添加すると、コロナ電流の増大がみられた。この場合正ストリーマ先端の強い電界による高エネルギー電子の作用で NH_3 自体が分解して NO 、 NO_2 を生じたものと考えられる。

5. まとめ

極短パルスコロナ放電による NO_x の除去について以上の実験結果をまとめると次のようになる。

- (1) NO の除去に対して極短パルス電圧によるコロナ放電はきわめて有効で、直流コロナ放電の約 3 倍の電力効率が得られる。
- (2) ガス温度が 100°C 以下の場合エネルギー効率につい

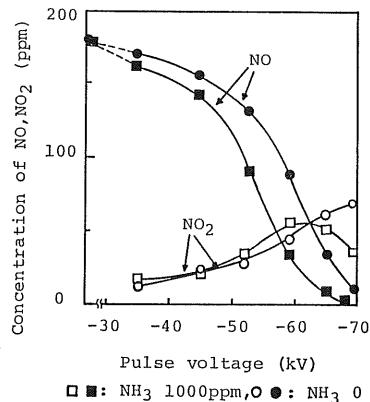


図 12 NH_3 の影響

Fig. 12 The effect of ammonia.

てはパルス極性の正負に差異がないが、容積効率については負極性よりも正極性のほうが高く装置を小型化できる。150°C 以上では負極性を用いるほうが高い容積効率が得られる。

- (3) 極短パルス電圧の立上り時間が短いほど NO_x が速やかに除去される。
- (4) ガス中に H_2O が共存する場合は、 NO_x の除去速度が大きくなる。
- (5) 滞留時間が長いほど NO の濃度の減少分が大きい。
- (6) ガス温度が高いほど NO_x の除去が困難になる。

参考文献

- 1) 大塚馨象、雪竹次太、下田 誠：静電気学会誌, 9 (1985) 346
- 2) S. Masuda and H. Nakao: 1986 IEEE/IAS Annual Meeting, pp. 1173-1182 (1986)
- 3) 池畠 昭：静電気学会誌, 7 (1983) 167
- 4) 電気学会オゾナイザ専門委員会編：オゾナイザハンドブック, 174 pp., コロナ社, 東京 (1960)