

## 論 文

# パルスコロナ放電を利用した $\text{NO}_x$ , $\text{SO}_x$ の除去に関する基礎実験

占部 武生\*, 吳

彦\*\*, 小野 雅司\*\*\*, 増田 閃一\*\*\*\*

(1987年12月18日受理)

## Experimental Studies on $\text{NO}_x$ and $\text{SO}_x$ Removal by Pulse Corona Discharge

T. URABE, \* Y. WU, \*\* M. ONO\*\*\* and S. MASUDA\*\*\*\*

(Received December 18, 1987)

Experimental studies were made using a pulse-corona-induced plasma chemical process (PPCP) with an actual combustion gas from a municipal refuse incinerator. The combustion gas was added with NO and  $\text{SO}_2$  so that the both initial concentrations were fixed at 200 ppm. An extremely fast rising pulse voltage was applied to a concentric cylinder corona system. Active species, such as O, OH,  $\text{HO}_2$ , etc. were expected to be generated to oxidize NO and  $\text{SO}_2$ . It was observed that the removal efficiencies decreased with increasing gas temperature between 150°C and 350°C. For example, the removal efficiency at 150°C, 10 W corona power, 2 s gas residence time and negative polarity was 75% for NO and 45% for  $\text{SO}_2$ , respectively. With 10 s gas residence time they rose to 98% and 65%. As for the effect of polarity, the removal efficiency of NO was higher with negative polarity than with positive one at an equal corona power. The effects of gas residence time and corona power on the removal efficiency were explained by an exponential curve in a form of  $1 - \exp(-kx)$  where  $x$  denotes either the gas residence time or corona power and  $k$  is constant.

### 1. 緒 言

放電を利用して  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  の除去に関しては、すでにいくつかの報告がある<sup>1,2)</sup>。しかし、非常に急峻なパルスコロナ放電を利用する pulse-corona-induced plasma chemical process (PPCP) によれば、化学反応を促進する活性種が多量に生成されることから、さらに良好な

除去効果が期待できる<sup>3,4)</sup>。

著者は、室内空気に NO を添加した合成ガスの場合について、すでにその効果を確認している<sup>5)</sup>。ここでは、これまで検討されていない PPCP を利用した清掃工場の排ガス中の NO,  $\text{SO}_2$  の除去実験を行なった。このなかでパルス電圧の極性 ( $\text{Pol.}$ ), 波高値 ( $V_p$ ), 印加電力 ( $P$ ), ガス温度 ( $T$ ), ガスの滞留時間 ( $\tau$ ) 等の影響を調査した。以下この実験について報告する。

### 2. 実験装置および実験方法

実験装置の概要を図 1 に示す。

反応を行なわせるセルは内径 100 mm, 有効長さ 370 mm のステンレス製で、放電極として中心に  $4 \times 4$  mm のステンレス製の角棒を取りつけた。このセル全体を恒温槽内に置き、350°C までの温度調整を行なった。

排ガスの組成は  $\text{O}_2$  10.5~11.7%,  $\text{CO}_2$  8.4~9.3%,  $\text{NO}_x$  63~71 ppm,  $\text{SO}_x$  39~41 ppm,  $\text{HCl}$  320~350 ppm,  $\text{H}_2\text{O}$  17~19% であった。排ガス中の  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  のほとんどは NO,  $\text{SO}_2$  であるが、このように比較的低濃度で、しかも濃度の時間的変化が大きかったため放電

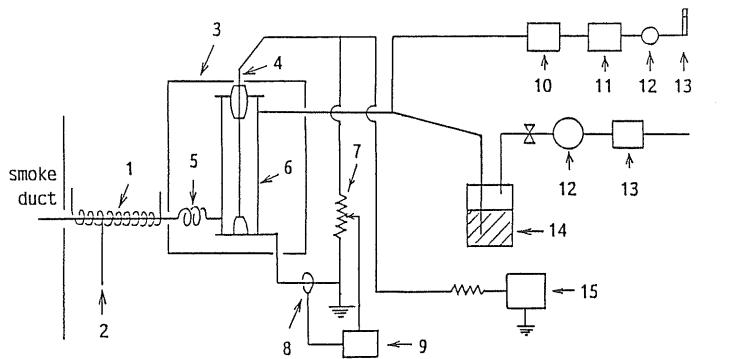
\* 東京都多摩川清掃研究所 (146 東京都大田区下丸子 2-33-1)

Public Cleansing Bureau of Tokyo Metropolitan Government, 33-1, Shimomaruko 2-chome, Ohta-ku, Tokyo, 146 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

\*\*\* 東京都立工業技術センター (115 東京都北区西ヶ丘 3-13-10)  
Tokyo Metropolitan Industrial Technical Institute, 13-10, Nishigaoka 3-chome, Kita-ku, Tokyo, 115 Japan

\*\*\*\* 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



1. flexible heating ribbon, 2. from NO and  $\text{SO}_2$  cylinder, 3. constant temperature chamber, 4. discharge electrode, 5. heat exchanger, 6. cell, 7. high voltage probe, 8. current probe, 9. digital memory, 10. thermo-electric dehumidifier, 11. continuous NO and  $\text{SO}_2$  measuring instrument, 12. air pump, 13. flowmeter, 14. bottle for dehumidification, 15. pulse generator

図1 実験装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

効果が判別しにくかった。そのため、 $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$  それぞれのボンベからガスを添加して実験を行なったが、通常初期濃度は  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$  いずれもおよそ 200 ppm とした。

セル出口からのガスの一部を電子クーラーで除湿したあと、コンバータをはずした紫外線式測定装置（アンリツ：SELMOD-E 200 B）に通し、 $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$  を測定した。通常は、コンバータを前置して  $\text{NO} + \text{NO}_2$ , etc. をすべて  $\text{NO}$  に変換し、 $\text{NO}_x$  として測定している。しかし、放電時に生成される高濃度の  $\text{O}_3$  等の共存下で、種々の窒素酸化物が  $\text{NO}$  に十分変換しているかについては、まだ疑問がある<sup>2)</sup>。このため、この測定装置では、 $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  の測定は行なわず、 $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$  を測定した。

$\text{NO}$  減少率 ( $\eta_N$ ) および  $\text{SO}_2$  減少率 ( $\eta_S$ ) は、無放電時のガス濃度に対する放電時の濃度の低下の割合から求めた。

実験に使用したパルスは、回転火花ギャップにより発生させた。パルス電圧の最大波高値 ( $V_p$ ) は 55 kV で、パルス電圧の周波数は 50 Hz で一定とした。パルス電圧および電流は高圧プローブ（パルス電子：EP-50 k），電流プローブ（ソニーテクトロニクス：P6021）およびデジタルメモリ（岩崎通信機：DM-901）を用いてモニタし、印加電力 ( $P$ ) はマイクロコンピュータに取りこんだデータから計算して求めた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 パルスの電圧・電流特性

図2の電圧・電流波形から、パルス電圧の立ち上り時間はおよそ 100 ns, パルス幅はおよそ 300 ns と非常に小さく、急峻なパルスであることがわかった。一方、パル

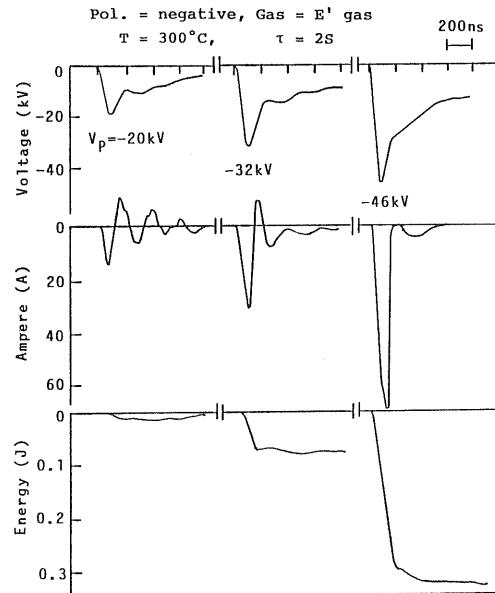
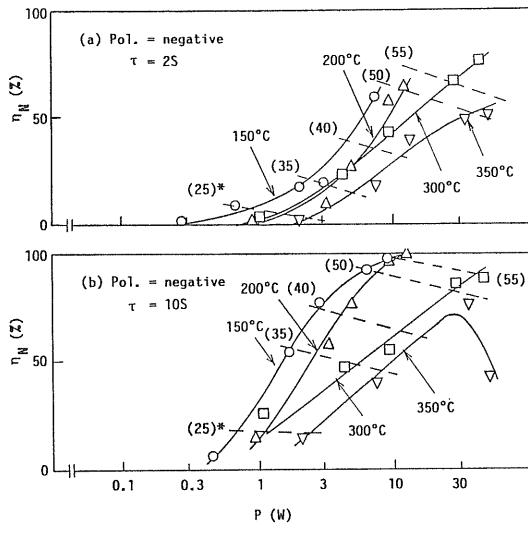


図2 パルスの電圧、電流波形

Fig. 2 Waveform of pulse voltage, ampere and energy.

ス電流の波高値は、電気集塵機の直流コロナ電流の数百 mA に比べて、非常に大きかった。パルス放電がこのような特性をもつたため、反応性に富む  $\text{O}_3$  や原子状 O 等の活性種が、多量に生成しているものと考えられる。

次に  $P$  と  $V_p$  との関係をみると、 $V_p$  が一定のとき、 $P$  はプラス極性のほうが、また  $T$  が高いほうが大きかった。しかし、 $V_p$  が一定なときの  $P$  は、印加電圧が一定なときの直流コロナ電流と比べて、極性のみは影響が逆

\* Figures in ( ) indicate mean  $\eta_p$  (kV)図3 ガス温度を変えたときの  $\eta_N$  と  $P$  との関係Fig. 3 Relationship between  $\eta_N$  and  $P$  at various gas temperatures.

であった。これはプラス極性のパルス放電の場合、ストリーマ状の放電が、とくに広い空間にわたって発達し、 $P$  が増大したためと考えられる。

ここで、パルスコロナと直流コロナの得失について考えてみる。パルスコロナでは、パルス電源が必要であるが、著者らはすでに回転火花ギャップを利用した工業的パルス電源を開発している<sup>6)</sup>。また、急峻な立上り時間をもつパルスコロナによれば、Hg 蒸気(Hg°)の場合、直流コロナに比べて、エネルギー効率が非常によいことをすでに明らかにした<sup>7)</sup>。これらのことから、コロナ放電により NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> の除去を行なう場合でも、パルスコロナのほうがエネルギー効率が大きく、実効性があるものと思われる。

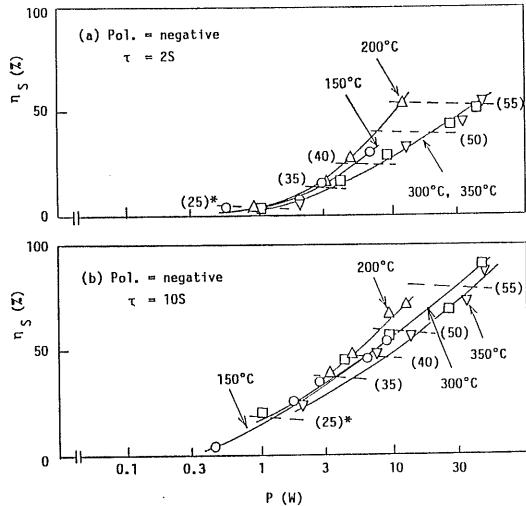
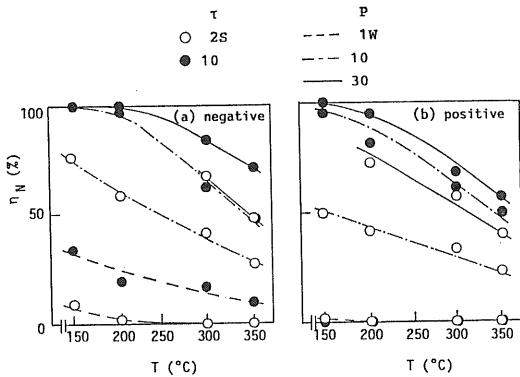
### 3.2 $\eta_N$ , $\eta_S$ に及ぼす各因子の影響

#### 3.2.1 $T$ の影響

$T$  を 150°C から 350°C まで変化させて、その影響を調べた。

$P$  をベースとした  $T$  の影響例について、NO の場合を図3に、SO<sub>2</sub> の場合を図4に示す。また、これらをまとめたものを図5から図7に示す。これらの図より、 $\eta_N$ ,  $\eta_S$  は  $T$  が増大すると減少することがわかった。また、 $T$  が 200°C までは  $\eta_N$  のほうが高く、350°C では逆に  $\eta_S$  のほうがいくらか高めであった。すなわち  $T$  の影響を  $\eta_N$  がかなり受けるのに対して、 $\eta_S$  はあまり受けないことがわかった。

同一  $V_p$  における減少率 ( $\eta$ ) の変化を、図3, 4 中

\* Figures in ( ) indicate mean  $\eta_p$  (kV)図4 ガス温度を変えたときの  $\eta_S$  と  $P$  との関係Fig. 4 Relationship between  $\eta_S$  and  $P$  at various gas temperatures.図5 コロナ電力を変えたときの  $\eta_N$  と  $T$  との関係Fig. 5 Relationship between  $\eta_N$  and  $T$  at various corona powers.

に破線で示した。これによれば、 $V_p$  が一定なとき、 $T$  が上昇すると  $\eta_N$ ,  $\eta_S$  は低下したが、その影響は比較的小さいことがわかった。しかし、同じ図からわかるように、 $P$  をベースにしたときの減少率は、 $T$  の影響を強く受けている。これは  $V_p$  を一定にして  $T$  を増大させると、それに伴ってコロナ電流が急増するためである。

図3(b)の  $T$  が 350°C の場合、 $P$  を 30 W 以上に上げると、 $\eta_N$  は逆に減少した。この減少は、 $\tau$  が 2 s と小さい場合、 $T$  が低い場合ではみられなかつたが、プラス極性で  $\tau$  が 10 s のときは、 $T$  が 300°C でも認められた。これは、高温下では NO の酸化が鈍化するだけではなく、NO が生成するため、見掛け上  $\eta_N$  が減少したもの

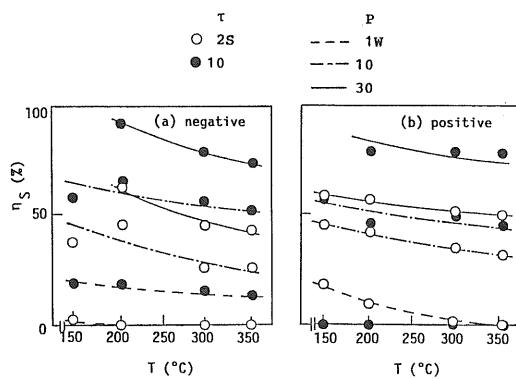
図 6 コロナ電力を変えたときの  $\eta_s$  と  $T$  との関係

Fig. 6 Relationship between  $\eta_s$  and  $T$  at various corona powers.

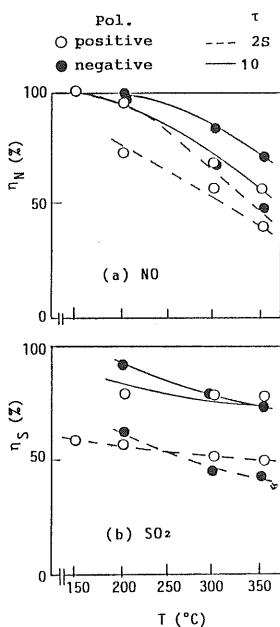
図 7 ガスの滞留時間、極性を変えたときの  $\eta$  と  $T$  との関係 ( $P=30$  W)

Fig. 7 Relationship between  $\eta$  and  $T$  at different residence times and polarities ( $P=30$  W).

と思われる。しかし、今回の実験結果を室内空気に  $\text{NO}$  を添加した合成ガスで行なった結果<sup>5)</sup>と比べると、今回のはうが  $\text{NO}$  の生成は起こりにくかった。

### 3.2.2 極性の影響

図 7 より、 $P=30$  W のときの  $\eta_N$  は、プラス極性よりマイナス極性のはうが  $10\sim15\%$  高かった。しかし  $\eta_S$  については、 $\eta_N$  ほど明確な差は現われなかった。なお、 $P$  が低い場合も、これとほぼ同様な結果であった。

ところで、放電によって生成する  $\text{O}_3$  は、マイナス極

性のはうが多い<sup>7)</sup>。したがって、マイナス極性のはうが  $\eta_N$  が高かったのは、 $\text{O}_3$  をはじめとして反応性に富む  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  等の活性種の生成量が、多かったためと思われる。

### 3.2.3 $\tau$ の影響

ここで  $\eta$  と  $\tau$ ,  $f$  との関係について考えてみる。1 パルスの電圧波形が同じとき、活性種の生成量が、 $f$  に比例すると仮定すると、単位時間内に単位体積中に生成される活性種の量 ( $N_a$ ) は

$$N_a = af$$

と表わされる。単位時間内での  $\text{NO}$  あるいは  $\text{SO}_2$  の減少速度は

$$-dN/dt = bN_a N = abfN$$

となるから、 $\eta$  は

$$\eta = 1 - N/N_0 = 1 - \exp(-abf\tau) \quad (1)$$

と表わされる。ここで  $N_0$ ,  $N$  は、それぞれ無放電時あるいは放電時の単位体積中の  $\text{NO}$  あるいは  $\text{SO}_2$  の個数、 $a$ ,  $b$  は定数である。

$f$  が  $50\text{ Hz}$  と一定で、 $T$  が  $150^\circ\text{C}$  と  $300^\circ\text{C}$  の場合の実験結果を、図 8, 9 に示す。これらの結果によれば、 $P$  が  $1\text{ W}$  と小さい場合、 $\tau$  の増加に伴い、 $\eta_N$ ,  $\eta_S$  ともほぼ直線的に増加しているが、 $P$  が  $10\text{ W}$  以上になると、 $\tau$  が  $2\text{ s}$  ですでにかなり高く、それ以上の  $\tau$  での増分は少ない。すなわち、 $\eta$  と  $\tau$  の間には、式(1)で示したように、ほぼ指数関数的な関係があった。大塚らは、 $\text{NO}=300\text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2=5\%$ ,  $\text{H}_2\text{O}=10\%$ ,  $T=50^\circ\text{C}$  の合成ガスで直流コロナ放電を行ない、すでにこのことを確認している<sup>1)</sup>が、清掃工場の排ガスでパルスコロナ放電を行なった場合でも、同様な結果が認められたわけである。

### 3.2.4 $P$ の影響

ここで、 $\eta$  と  $P$  との関係式について考えてみる。 $f$  および  $\tau$  が一定で  $V_p$  を変化させたとき、活性種の生成量が  $P^n$  に比例すると仮定すると、(1)式を求めたのと同様にして  $\eta$  は

$$\eta = 1 - \exp(-aP^n) \quad (2)$$

と表わされる。そこで  $\eta$  を  $\ln(\ln 1/(1-\eta))$  と変換して  $P$  (対数) との関係をプロットしたところ、図 10 が得られた。これより、 $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$  の場合とも直線の勾配すなわち  $n$  はほぼ 1 であることがわかった。したがって、(2)式はほぼ

$$\eta = 1 - \exp(-aP) \quad (3)$$

と表わされる。大塚らは、前述した実験でこのことを確認している<sup>1)</sup>が、今回の著者らが行なった実験でも、同様な結果が認められた。

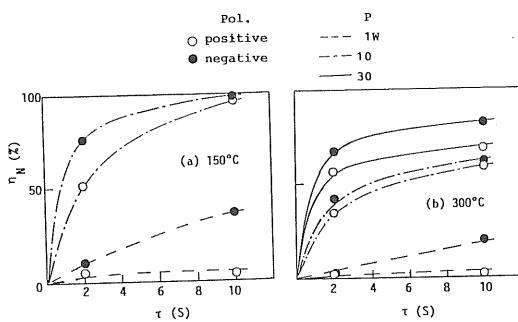


図8 ガス温度、極性を変えたときの  $\eta_N$  と  $\tau$  との関係  
Fig. 8 Relationship between  $\eta_N$  and  $\tau$  at different temperatures and polarities.

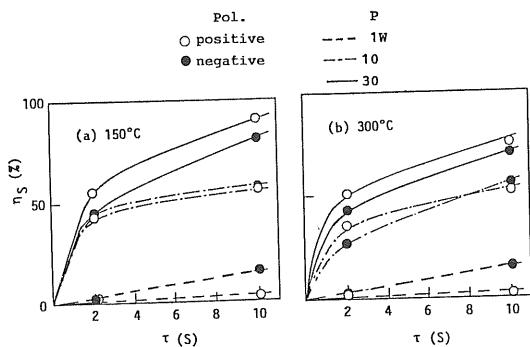


図9 ガス温度、極性を変えたときの  $\eta_S$  と  $\tau$  との関係  
Fig. 9 Relationship between  $\eta_S$  and  $\tau$  at different temperatures and polarities.

### 3.2.5 エネルギ効率

$P=1\text{ W}$ ,  $\tau=2\text{ s}$  では, 2J のエネルギーが有効放電体積  $2.5\text{ l}$  に印加されることになる。したがって、このときの単位体積当りのエネルギー量は,  $2/2.5=0.8\text{ kJ/Nm}^3$  すなわち  $0.8\text{ kWh}/3,600\text{ Nm}^3$  になる。このようにして、減少率と単位体積当りの印加エネルギーとの関係をプロットすると、図11 のようになった。

これより、 $\eta_N$  のエネルギー効率は、 $P$ ベースのときと同様マイナス極性のほうが、また $T$ が低いほうが高いことがわかった。しかし、 $\tau$  が変化したときのエネルギー効率をみると、 $P$ ベースのときと異なり、必ずしも  $10\text{ s}$  のほうが高くなるなかった。

$T$ が  $150^\circ\text{C}$  で  $\tau$  が  $10\text{ s}$  のとき、 $90\%$  の  $\eta_N$  を得るには、 $20\text{ kJ/Nm}^3$  のエネルギーが必要であった。ところが、 $T$ を  $300^\circ\text{C}$  に上げると、 $\tau$  が  $10\text{ s}$  で  $90\%$  の  $\eta_N$  を得るには、 $160\text{ kJ/Nm}^3$  のエネルギーを必要とした。すなわち、エネルギー効率に与える $T$ の影響は、かなり大きいことがわかった。 $\eta_S$ についても、 $\tau$  の影響がいくらか異なる以外、 $\eta_N$  とほぼ同じ傾向をとることがわかった。

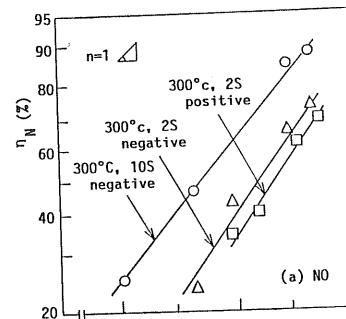


図10  $\eta$  (変換\*) と  $P$  との関係  
Fig. 10 Relationship between  $\eta$  (transformed\*) and  $P$ .  
\*  $1n(1n 1/(1-\eta))$

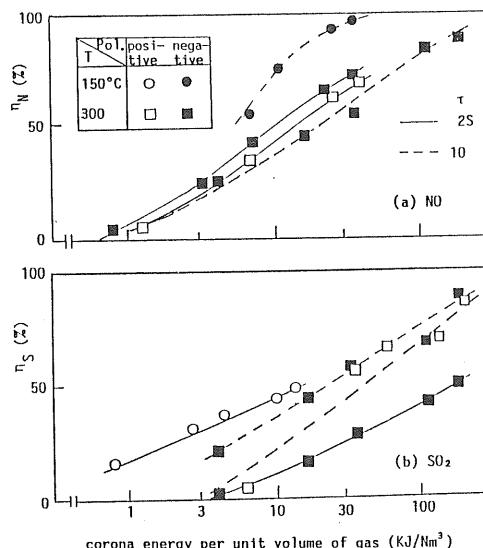


図11  $\eta$  と単位ガス体積当りのエネルギーとの関係  
Fig. 11 Relationship between  $\eta$  and corona energy per unit volume of gas.

ところで、同じ実験装置で、 $Hg^\circ$  の除去に関する実験も行なっている<sup>8)</sup>。それによれば、初期濃度  $0.5\text{ mg}/\text{Nm}^3$  のとき、マイナス極性、 $T=300^\circ\text{C}$ ,  $\tau=7.5\text{ s}$  で、

90% の減少率を得るのに必要なエネルギーは、4 kJ/Nm<sup>3</sup> であった。NO, SO<sub>2</sub> いずれの初期濃度とも 200 ppm で、τ がいくらか異なる程度で他の条件が同じ場合、NO, SO<sub>2</sub> ではそれぞれ 160, 200 kJ/Nm<sup>3</sup> のエネルギーが必要であった。したがって、この場合の必要エネルギーは、Hg° < NO < SO<sub>2</sub> の順に大きくなり、NO, SO<sub>2</sub> は Hg° に比べて 40~50 倍のエネルギーを必要とすることがわかった。Hg° 濃度 0.5 mg/Nm<sup>3</sup> を体積換算すると、0.056 ppm にすぎないことから、こうした違いは反応性の違いにもよるが、初期濃度の違いによることも大きいと思われる。

#### 4. 今後の課題

清掃工場の排ガスで、パルスコロナ放電による除去特性を実験的に検討した結果、Pol., V<sub>p</sub>, T, τ 等の影響がかなり明らかになった。しかし、今後は次に述べるような課題を実験的に検討するとともに、より大型の放電セルを用いた実証実験も必要となろう。

- (1) パルス周波数を増加させたときの η<sub>N</sub>, η<sub>S</sub> の増大効果
- (2) 初期濃度の影響
- (3) 排ガス成分 (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO 等) の影響
- (4) 放電後の NO の形態分析
- (5) 直流コロナ放電とパルスコロナ放電との比較実験

#### 5. 結 言

NO および SO<sub>2</sub> 濃度をおよそ 200 ppm に調整した清掃工場の排ガスを、円筒型放電セルに通し、PPCP による除去実験を行なった。得られた主な知見は以下のとおりである。

(1) η<sub>N</sub>, η<sub>S</sub> とも T が低いほうが高かった。また、η<sub>N</sub> は η<sub>S</sub> より T の影響を強く受けた。T が 300°C 以上で印加電圧が高いとき、NO の生成がみられた。

- (2) P をベースにすると、η<sub>N</sub> はプラス極性よりマイ

ナス極性のほうが高かった。η<sub>S</sub> は η<sub>N</sub> ほど明確な差が現われなかつた。

(3) 1 パルスの電圧波形が同じとき、η と τ との間の関係はほぼ

$$\eta = 1 - \exp(-k\tau)$$

で、また τ が一定で V<sub>p</sub> を変化させたとき、η と P との関係はほぼ

$$\eta = 1 - \exp(-kP)$$

で説明できた。

(4) マイナス極性、T=150°C, τ=10 s で、η<sub>N</sub>=90% を得るのに必要な単位体積当たりのエネルギーは 20 kJ/Nm<sup>3</sup> であった。

終わりに、本実験を行なうにあたり貴重なご示唆をいただいた北海道大学教授神山桂一先生、実験にご協力いただいた東京都多摩川清掃工場の草野昭雄工場長、稻木多一郎係長、他の皆様に感謝いたします。

なお、この研究の一部は、8th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), pp.2222-2227, 1987 で発表した。

#### 参考文献

- 1) 大塚馨象、雪竹次太、下田 誠：静電気学会誌, 9 (1985) 352
- 2) M. Kubo, K. Takahashi, T. Inomata, T. Moriwaki and S. Okazaki : ISPC-8, p. 828, Tokyo (1987)
- 3) 増田閃一：化学と工業, 40 (1987) 298
- 4) 松本陽一、中山 豊：静電気学会誌, 9 (1985) 315
- 5) S. Masuda and Y. Wu : Inst. Phys. Conf. Ser. No. 25, Electrostatics, p. 249, Oxford (1987)
- 6) S. Masuda and S. Hosokawa : Proc. IEEE/IAS 1984 Annual Conference, p. 1177 (1984)
- 7) 占部武生、吳 彦、小野雅司、増田閃一：衛生工学研究論文集, 24 (1988) 199
- 8) 占部武生、吳 彦、小野雅司、増田閃一：大気汚染学会誌, 23 (1988) 183