

論 文

非平衡プラズマ・ケミカルプロセスによる NO_x 完全除去山本俊昭^{*,1}, 大久保雅章^{*}, 早川邦彦^{*}, 北浦浩一^{*}

(1999年8月11日受付; 2000年3月21日受理)

Complete NO_x Removal Using Nonthermal Plasma and Chemical ProcessesToshiaki YAMAMOTO,^{*,1} Masaaki OKUBO,^{*} Kunihiko HAYAKAWA^{*}
and Koichi KITAURA^{*}

(Received August 11, 1999; Accepted March 21, 2000)

Two-stage plasma and chemical reactors have been developed for complete NO_x removal. The nonthermal plasma is used to oxidize NO to NO_2 and NO_2 is reduced to N_2 and Na_2SO_4 using Na_2SO_4 scrubbing. This hybrid process was able to achieve nearly 100% NO_x decomposition with low specific energy density (20 W/cfm, 43 J/L, or 58 eV/mol) and minimum reaction by products such as CO and N_2O . The operating cost is \$434/t for the plasma reactor and \$1,207/t for the chemical reactor. Therefore, the total operating cost becomes \$1,641/t, which is at least 10 times more economical compared to the conventional NO_x control technologies.

1. はじめに

火力発電所、一般工場のボイラー、コ・ジェネレーションやディーゼル車等から排出される窒素酸化物、 NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$) の経済的低減技術は国際的にも緊急を要する。 NO_x を低減させる方法としては、選択触媒還元方式 (SCR), アンモニア噴射方式、触媒方式¹⁾ があり、また、近年においては電子ビームや非熱プラズマ方式、あるいは、非平衡プラズマとアンモニア、過酸化水素、塩化カルシウム等の化学物質や触媒を結合させた方式が試みられている²⁾。しかし、非平衡プラズマを用いる方法だけでは投入電力の上昇に伴い、大量の N_2O , NO_2^{2-} , NO_3^- , HNO_3 , CO が発生し、不都合が生じる。また、SCR を含む従来型の窒素酸化物除去においては、多大なコストがかかるという問題があった。

図1に商業化されている技術により NO 濃度が 500~1,000 ppm の窒素酸化物 1トンを除去するためにかかる年間のコストを示す^{1,3)}。例えば、SCR 方式(図中直線で示す)の場合、85%の窒素酸化物除去率で、窒素酸化物 1 ト

ンを除去するコストは約 220 万円 (\$20,000) である。また、非平衡プラズマだけを用いても SCR 方式と同様に高額のコストがかかる。

本研究では、非平衡プラズマとケミカルプロセスを用いて反応生成物をほぼゼロに抑えられ、窒素酸化物をほぼ 100% 除去でき、電力消費も少ない経済的な窒素酸化物除去システムを紹介する。

2. NO_x に関する主な化学反応

非平衡プラズマを用いた NO_x 除去には多くの研究がなされたが、この技術の問題点は NO_2 から N_2 に効果的に変換できず、むしろ N_2O , CO, NO_3^- , HNO_2 , HNO_3 等の反応生成物が多量発生し、また、消費電力も 70~780 eV/mol⁵⁾ と非常に大きくなる点にあり、実用化には問題がある。

ここで、 NO_x に関する主な化学反応を考えると、プラズマにより励起された空気から活性酸素 (O) や活性窒素 (N) が生じ、また、水分が存在すると OH ラジカルが生ずる。(1) 式のごとく最初に NO は一部、 NO から N_2 へと温度に関係なく還元されるが、大部分が (2) 式に示すように O により NO_2 へと酸化する⁴⁾。



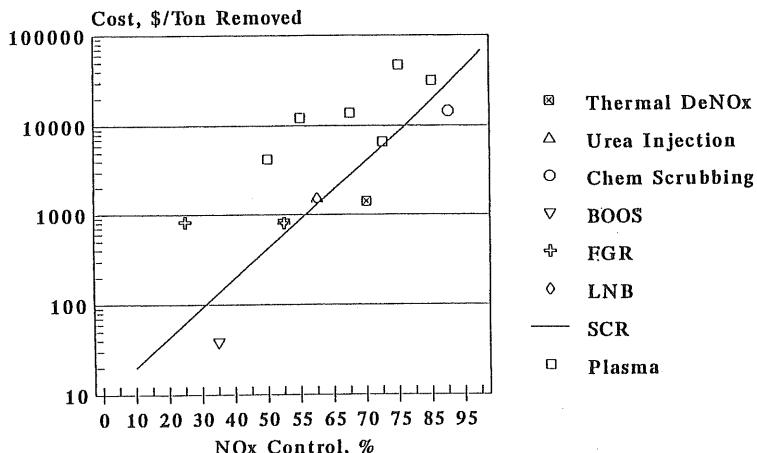
ここで、M は第三体物質で、空気中では N_2 や O_2 を示す。また、(3) 式に示されるように一部の NO_2 は N により N_2O へと反応し、一部の NO_2 は O により (4) 式のご

キーワード：非平衡プラズマ、非熱プラズマ、 NO_x 制御、窒素酸化物除去、ハイブリッドシステム

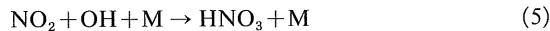
* 大阪府立大学大学院工学研究科機械系専攻エネルギー機械工学分野 (599-8531 堺市学園町 1-1)

Department of Energy Systems Engineering Mechanical Engineering Cluster, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai 599-8531, Japan

¹ yamamoto@energy.osakafu-u.ac.jp

図 1 NO_x 除去技術に要する運転コストFig. 1 The operating costs for various NO_x control technologies.とく NO₃⁻ とすすむ：

水分が存在する場合、一部の NO₂ は OH により HNO₃ へと移行する：

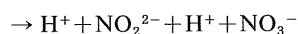
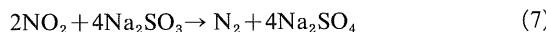


同時に NO₂ は O により NO へと還元される。



このように、非平衡プラズマだけでは活性酸素 O が NO と NO₂ の酸化還元サイクルに閉じ込められ、NO_x 除去を制限させていることがわかる^{3,4)}。

一般的にケミカルプロセスを用いると NO から NO₂ への酸化はコスト高になり、また、プラズマプロセスを用いると NO₂ の酸化・還元処理は非常にコスト高となる。そこで我々は (2) 式の反応は他の反応に比べ低いエネルギーで、また、(7) 式の反応は高いエネルギーで進行することに着目し、これを非平衡プラズマによる酸化プロセスにより行い、安価で強力な還元溶剤 (Na₂SO₃) を利用し、NO₂ を N₂ と Na₂SO₄ とに還元するケミカルプロセスを併用したハイブリッド方式を採用した。



最終反応物質としては、NO₂ は (7) 式のごとく無害で水溶性な Na₂SO₄ と N₂ に還元される。また、(8) 式に示されるように、空気中の酸素も Na₂SO₃ と反応し Na₂SO₄ となる。溶液中の NO₂ は (9) 式のごとく水と反応し HNO₂ や HNO₃ となり、NO₂²⁻ イオンや NO₃⁻ イオンとして残存する。

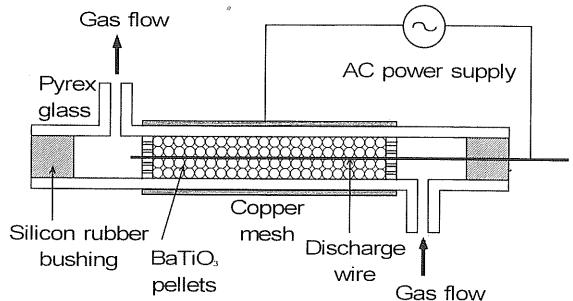


図 2 バリアタイプ充填層プラズマリアクタ

Fig. 2 Schematic of the barrier-type packed-bed plasma reactor.

3. 実験

リアクタとしては図 2 に示すごとくバリアタイプ充填層プラズマリアクタを用いた。直径 1.5~5 mm のステンレス電極と内径 20 mm、有効長 27 cm のパイレックス円筒外壁に銅製スクリーンが覆ってある。充填ペレット材としては直径 1~3 mm の BaTiO₃ (比誘電率 5,000) のペレットを使用した。中央電極と銅製スクリーン電極との間に 60 Hz の AC 高電圧 (20 kV, 30 mA) を印加することによりプラズマを発生させた。

最近の研究によるとバリアタイプ充填層プラズマリアクタを用いた方が、円筒容器外壁に誘電体を使わず、金属とした従来型充填層プラズマリアクタと比べると全電圧領域で反応生成物を大幅に低減できることが判明し、バリアタイププラズマリアクタの優越性が確認された⁶⁾。

図 3 に実験の概略図を示す。N₂ でバランスした濃度 2% の NO と、コンプレッサにより圧縮された外部空気を取り込み、フィルタ、乾燥剤で浮遊粒子と水分を除去し、マスフローコントロールバルブにより調整混合し、所定の濃度と流量を得た。NO と NO₂ の濃度測定は化学発光式 NO_x 分析計、CO, CO₂, N₂O, O₂ ガス分析は IR 分析計

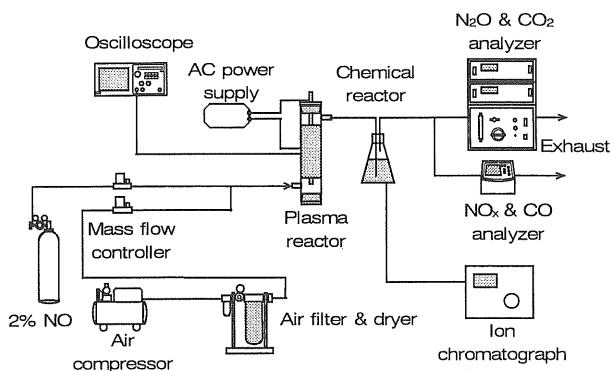
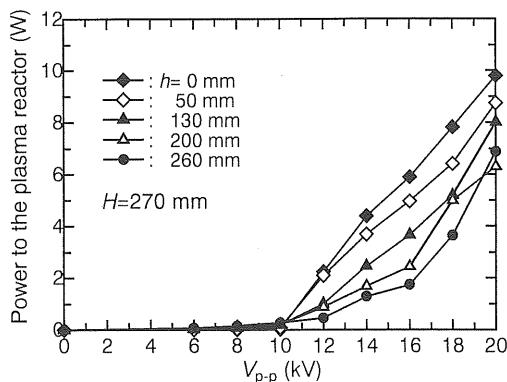


図3 実験装置概略図

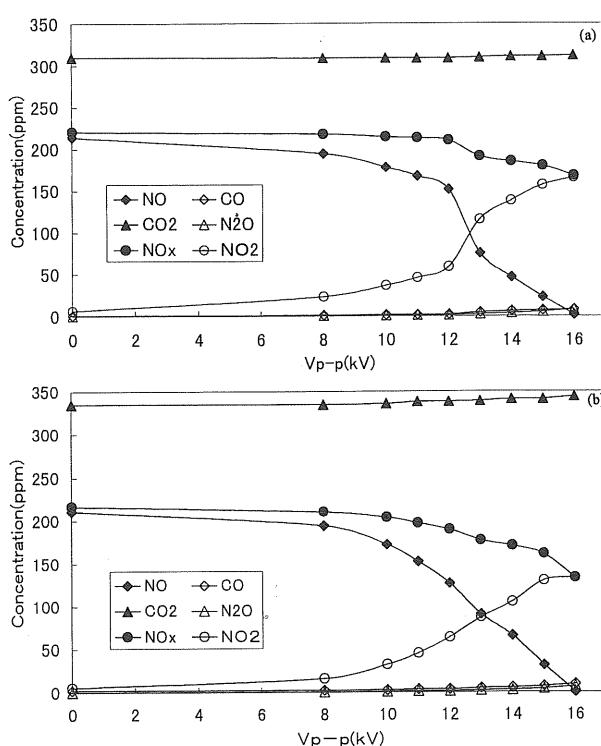
Fig. 3 Schematic diagram of the experimental setup.

図4 ペレット有効長による電圧、消費電力の特性
中心電極径=1.5 mm.Fig. 4 Effect of pellets' height on power consumption.
 $d_w = 1.5 \text{ mm}$.

(堀場製作所製 PG-235, VIA-50)により行った。電圧の測定には高電圧プローブ(ソニーテクトロニクス社製 P6015A)とオシロスコープ(ソニーテクトロニクス社製 TDS380P)を用い、Peak-to-Peak 電圧(V_{p-p})として表した。また、 NO_2^{+} や NO_3^- はイオンクロマトグラフ(Dionex 200i/sp)により測定した。

4. 結果および議論

本実験に用いたバリアタイプ充填層プラズマリアクタは主に直径1.5 mmの中心電極を用いて実験を行ったが、直径5 mmの電極を用いて同じ条件で実験を行い比較検討した。ここで、中心電極1.5 mmを用い、外部電極を27 cmとし、充填ペレットの高さ(有効長)を5, 13, 20, 25 cmと変化させたときの電圧、消費電力特性を図4に示す。ここで、中心電極径の影響は少なかった。放電開始電圧は $V_{p-p}=10 \text{ kV}$ で、 $V_{p-p}=20 \text{ kV}$ のとき、消費電力は6 Wとなる。次に、有効長180 mm、ガス流量2.0 L/min、NO初期濃度200 ppm、2 mmのBaTiO₃ペレットをリアクタに充填し、印加電圧をパラメータとしてNO, NO₂,

図5 中心電極径によるNO, NO₂, NO_x, N₂O, CO, CO₂濃度への影響

(a) 中心電極径=1.5 mm, 有効長=180 mm, ガス流量=2.0 L/min, NO 初期濃度=200 ppm. (b) 中心電極径=5 mm, 有効長=180 mm, ガス流量=2.0 L/min, NO 初期濃度=200 ppm.

Fig. 5 Effect of electrode diameter on NO, NO₂, NO_x, N₂O, CO and CO₂ concentration.(a) $d_w = 1.5 \text{ mm}$, $L = 180 \text{ mm}$, $Q = 2.0 \text{ L/min}$, initial NO concentration = 200 ppm. (b) $d_w = 5 \text{ mm}$, $L = 180 \text{ mm}$, $Q = 2.0 \text{ L/min}$, initial NO concentration = 200 ppm.

NO_x, N₂O, CO, CO₂濃度を測定した。図5(a)には電極直 径1.5 mm、図5(b)には直 径5 mmの場合を示す。図から明らかなように、比較的印加電圧の低い $V_{p-p}=16 \text{ kV}$ のとき(このリアクタの最大印加電圧は23 kV), NO濃度は3 ppm以下となり、また、直 径5 mmの中央電極直 径より直 径1.5 mmの方がNOからNO₂への酸化量は大きいと同時にNO_xとしての減少としては少ない。従って、(9)式に示される反応生成物(HNO₂やHNO₃)も少なく、我々の目的に合っている。他の反応生成物であるN₂OやCOもほぼ完全に抑えられており、従来型充填層プラズマリアクタと比べても大幅な改善がみられる⁶⁾。

$V_{p-p}=16 \text{ kV}$ 以上ではNO濃度がゼロとなるが、NO₂(あるいはNO_x)濃度が減少することから、これ以上電圧をあげて運転する意味がない。また、 $V_{p-p}=16 \text{ kV}$ ではオゾン発生量が400 ppmとなり、ガス分析器のダイヤフラムを破壊することから、それ以上の電圧を印加しなかった。生成されたオゾンは触媒により容易に除去できる。一

方、実験室の CO₂ 濃度は日により 50 ppm 程度の変動があった。

最近、Broer 等⁷⁾ や Kim 等²⁾ ではプラズマによる NO_x の分解において反応生成物の 90%以上は HNO₃ となり N₂O は非常に少ないとの報告がなされている。今回の実験結果からも 50 ppm 程度の HNO₂ と HNO₃、それと数

ppm の N₂O が発生していることが確認できた。(9) 式の HNO₂ と HNO₃ を同定するにあたり、NO₂⁻ や NO₃⁻ の比をイオンクロマトグラフにより測定した。V_{p-p}=14 kV では 1.77:1 と NO₂⁻ の方が多く、V_{p-p}=16 kV となるとこの比は 1:1.7 と逆転し、電圧が上昇させることにより、さらに NO₃⁻ へと酸化されていることがわかる。HNO₂ や HNO₃ は NaOH のような中和剤で容易に中和処理できるが、コスト高となり得るので極力抑え、Na₂SO₃ を使って最終物質として Na₂SO₄ とするようなプロセスの方がより経済的で望ましい。

次に、ペレット径による NO 酸化量への影響を検討した。図 6(a) に直径 1 mm、図 6(b) に 2 mm、図 6(c) に 3 mm の BaTiO₃ ペレットを同じ量充填した実験を行った結果を示す。ここで、スクリーンの有効長 50 mm、ペレット高さ 50 mm、ガス流量 2.0 L/min、NO 初期濃度 100 ppm とした。ここでスクリーンの外部電極の高さが、ペレット高さより大きいと、ペレットが充填されているところでは通常のプラズマが発生し、充填されてない部分では無声放電が起こっている。図には NO、NO₂、NO_x 濃度と反応生成物である N₂O、CO の濃度を示す。これらの図から明らかなように電圧が 16 kV のとき、NO 濃度はペレット径の増加と共に減少し、ペレット径 3 mm の場合、NO はほとんど全て NO₂ へと変換し、また、反応生成物である N₂O や CO は発生していないことが確認できた。

印加電圧 16 kV と比較的低い値で処理可能ということは、プラズマ最適運転条件であるソフトプラズマ（印加電圧を下げ、滞留時間を増加させるプラズマ運転条件）の有効性を示すものである⁸⁾。従って、プラズマの最適運転条

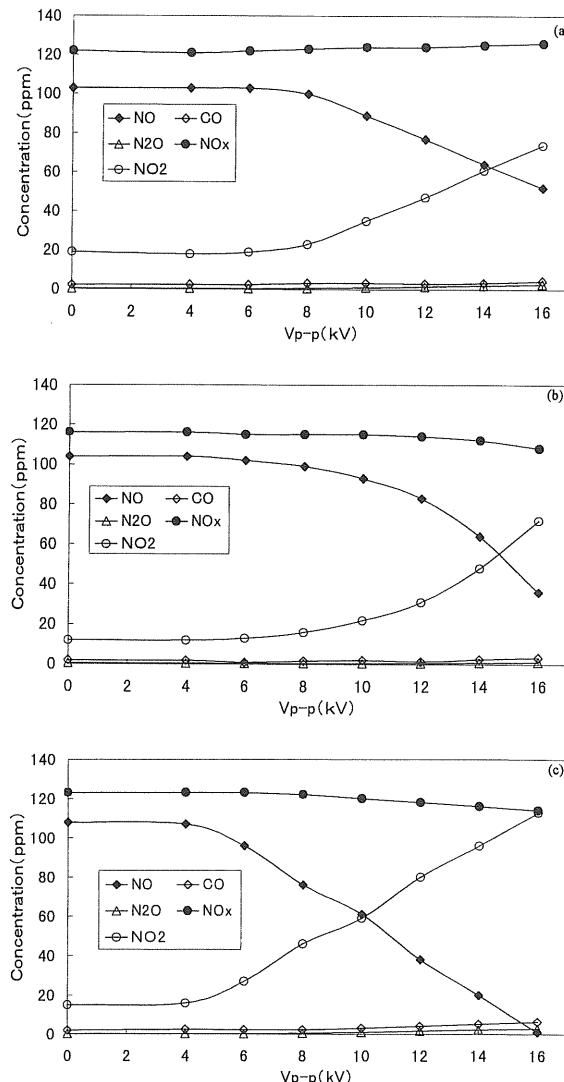


図 6 ペレット径による NO, NO₂, NO_x, N₂O, CO 濃度への影響

(a) ペレット径=1 mm, 有効長=50 mm, ガス流量=2.0 L/min, 初期 NO 濃度=100 ppm. (b) ペレット径=2 mm, 有効長=50 mm, ガス流量=2.0 L/min, 初期 NO 濃度=100 ppm. (c) ペレット径=3 mm, 有効長=50 mm, ガス流量=2.0 L/min, 初期 NO 濃度=100 ppm.

Fig. 6 Effect of pellet diameter on NO, NO₂, NO_x, N₂O and CO concentration.

(a) d_p=1 mm, L=50 mm, Q=2.0 L/min, initial NO concentration=100 ppm. (b) d_p=2 mm, L=50 mm, Q=2.0 L/min, initial NO concentration=100 ppm. (c) d_p=3 mm, L=50 mm, Q=2.0 L/min, initial NO concentration=100 ppm.

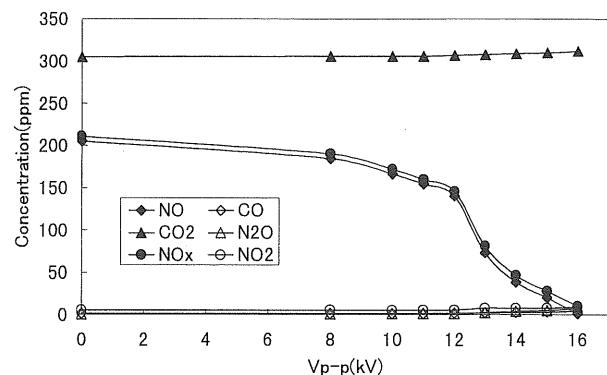


図 7 プラズマリアクタとケミカルリアクタを併用した場合の NO, NO₂, NO_x, N₂O, CO, CO₂ 濃度

中心電極径=1.5 mm, 有効長=180 mm, ガス流量=2.0 L/min, NO 初期濃度=200 ppm.

Fig. 7 NO, NO₂, NO_x, N₂O, CO and CO₂ concentration on plasma-chemical combined process. d_w=1.5 mm, L=180 mm, Q=2.0 L/min, initial NO concentration=200 ppm.

件は NO_2 が最大値となる値を基準値とし、生成される副生成物が最小となる印加電圧を選ぶこととなる。

図5に行ったプラズマによる酸化された生成物 NO_2 に Na_2SO_3 を用いたケミカルリアクタを通過させると図7に示されるごとく全電圧領域で NO_2 を完全に除去できることがわかる。同時に Na_2SO_3 は NO と反応しないこともわかる。このバリアタイプ充填層プラズマリアクタとケミカルリアクタ併用のハイブリッド処理方式を用いることにより有害副生成物である N_2O , CO 等もほぼ完全に抑制できる。

バリアタイプ充填層プラズマリアクタを用い 16 kV で運転した場合、消費電力は 1.44 W となり、流量は 2.0 L/min であることから、比消費電力は 43 J/L, 20 W/cfm, 58 eV/mol となる。従って 1 トンの NO_x を除去するためには \$434 (\$0.05/kW-h と換算) となる。この数値は Broer 等の NO から NO_2 に変換するエネルギーの算定値 (10~20 eV) とオーダー的に一致する⁷⁾。一方、ケミカルリアクタとしては 1 トンの NO_2 を処理するのに \$1,207/トン (Na_2SO_3 の価格は \$0.48/kg) 必要であり、トータルコストでは \$1,641、従来窒素酸化物除去技術 (SCR で 90% 除去に必要なコスト) と比較すると 1/10 以下のコスト減となる。しかも、このハイブリッドプロセスを用いると反応生成物を完全に抑制でき、ほぼ 100% の NO_x 除去率を達成することができる。

5. 結論

NO から NO_2 の変換に経済的に有利なプラズマプロセスと、 NO_2 の還元に有利なケミカルプロセスを併用したハイブリッドプロセスにより、反応生成物 (CO , N_2O) を完全に抑制できる NO_x 完全除去システムの確証実験を行った。トータルコストとしては 1 トンの NO_x を処理するのに \$1,641 かかり、従来窒素酸化物除去技術の 1/10 以下のコストとなる。

参考文献

- 1) C.L. Yang and H. Shaw : Chem. Eng. Comm., **143** (1996) 23
- 2) H.H. Kim, K. Tsunoda, S. Katsura and A. Mizuno : *Proceedings of 1997 IEEE-IAS*, p. 1937, New Orleans, LA (1997)
- 3) T. Yamamoto and C.L. Yang : *Proceedings of 1997 IEEE-IAS*, p. 1956, New Orleans, LA (1997), To appear in *IEEE Transactions on IAS*, **36** (6) (2000)
- 4) B.M. Penetrante : Task 1.1 Report for CRADA T # 336-92-1-C (1993)
- 5) B.M. Penetrante : *Nonthermal Plasma Techniques for Pollution Control*, NATO ASI series, Vol. 34, p. 65, Springer-Verlag, Berlin (1993)
- 6) T. Yamamoto, M. Okubo, K. Hayakawa and K. Kitaura : *Proceedings of the Asia-Pacific Workshop on Water and Air Treatment by Adv. Oxidation Tech.*, p. 50, Tsukuba (1998)
- 7) S. Broer, T. Hammer and T. Kishimoto : *Proceedings of Fourth Int'l Conf. on AOT for Water and Air Remediation*, p. 57, London, Ontario (1997)
- 8) T. Yamamoto : J. Electrostat., **42** (1999) 227