

論 文

マイクロディスチャージの特性と NO_x 处理への応用

松井良彦*, 澤田淳*, 伊藤貴章*, 高島和則*, 桂進司*, 水野彰*,¹

(2004年8月23日受付; 2004年11月30日受理)

Application of micro-discharge in porous ceramics for NO_x treatment

Yoshihiko MATSUI*, Jun SAWADA*, Takahiro ITO*, Kazunori TAKASHIMA*,

Shinji KATSURA* and Akira MIZUNO*,¹

(Received August 23, 2004, Accepted November 30, 2004)

Generation of transient discharge due to back-corona in dielectric porous materials was investigated for NO_x removal. We expected that the application of the discharge generates many narrow micro-discharges inside and the surface of various ceramics materials. Four types of ceramics that have various perforation level (size of pores) have been tested using negative DC high voltage. The stable micro-discharge was formed with DC and AC high voltage and using ceramics average pores of 90μm and 15μm. As the results of NO_x gas cleaning, oxidation ability without C₂H₄ addition was higher than that with additive at 22°C.

1. はじめに

近年、触媒と非熱平衡プラズマとの併用が盛んに研究されており、NO_x、PM、VOC 類の分解処理⁽¹⁻⁵⁾、炭化水素からの水素生成の分野にて有用性が示されている。多くの研究ではペレット触媒とプラズマを併用したパックドベッド方式、もしくは触媒平板上に沿面放電を形成する方式などが主に試験されている。しかし、実用プロセスで使用されているガス浄化や改質触媒のほとんどは、比表面積が大きく、物質変換効率の高いハニカム構造である。よってハニカム触媒とプラズマの併用が有効であると考えられるが、この効果的な併用方法が見出せていないのが現状であり、これらより良い併用方法を模索することは有用であると考える。

一方、パックドベッド方式のプラズマ反応器の場合、電界集中による強いプラズマが形成されるのはペレットとペレットの接点が主であり、従来触媒反応が進展するとされる細孔近傍におけるプラズマ形成は少ないと考えられる。このことからプラズマをセラミックス表面、内部空隙や細孔内の多くの場所で形成することが出来れば、触媒と放電の併用効果が大きく現れることが想像できる。また、セラミックス内部での放電が実現できれば、ハニカム触媒を用いた効果的な放電方法を提案することが可能となる。

キーワード:マイクロディスチャージ、 プラズマ、 セラミックス全面放電、 逆電離、 NO_x

* 豊橋技術科学大学 エコロジー工学系 (441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan.

¹ mizuno@eco.tut.ac.jp

上記のようにプラズマと触媒の併用効果は認められているが、これらの反応メカニズムはいまだ明らかにされていない。ガス状物質を変換する触媒反応では、一般的に細孔内にガスが吸着され、触媒物質とガスが触れることで反応が起こり脱着される。プラズマがこれらの触媒反応プロセスに直接的に作用（触媒物質に対する局所加熱や電界の影響）するのか、二次的な因子（生成したラジカル OH、 HO₂、 O、 N）が影響しているのかを検討することは大変興味深く、触媒とプラズマの併用プロセスの今後の発展を担う上で最重要課題であると考える。これらの観点からも、触媒物質近傍（細孔内）でプラズマを形成した場合、触媒反応に対するプラズマの影響がより明確になると思われる。

本研究では、多孔性セラミックス表面及び内部の微小空間に、放電を起こす手法として逆電離現象に注目した。逆電離に起因するマイクロディスチャージの発生条件を模索するために、細孔径の異なる 4 種類の多孔性セラミックス及び直流高电压を用いて試験を行った。筆者らは材質の異なる数種類セラミックスにて直流によるマイクロディスチャージ発現を確かめている⁽⁶⁾。本研究では負極性直流高电压、商用周波数 60Hz の交流高电压を用いてマイクロディスチャージの発生を確認した。またマイクロディスチャージを用いて、自動車排ガス中の有害成分である NO_x 处理試験を検討した。

2. 実験概要及び装置

2.1 逆電離現象

電気集塵機において、ダストの見かけ電気抵抗率が約 5 × 10¹⁰ Ω cm 以上の高抵抗ダスト集塵時では、ダスト層の表面に

荷電が起き絶縁破壊に起因する逆電離 (Back Corona) という異常現象が起こる^⑦。通常、この逆電離現象は電気集塵機の集塵性能を著しく低下させる現象として知られている。本研究では、この逆電離をセラミック表面及び内部において意図的に形成することで触媒と放電の組み合わせにおける新たな放電手法を検討した。

Fig.1 に本実験の狙いである逆電離を用いたマイクロディスチャージの概念図を示す。(1)針電極もしくはメッシュ電極に直流高電圧を印加し、セラミックス表面に放電を起こす。これによって(2)セラミックス表面に電荷がチャージアップされる。セラミックス表面が荷電され、ある電位を超えたとき、これらの電荷がセラミックス内部を通じて接地電極側へ放電を起こす。(1)、(2)の現象を繰り返すことにより(3)セラミックス表面及び内部での放電現象が持続することを期待する。

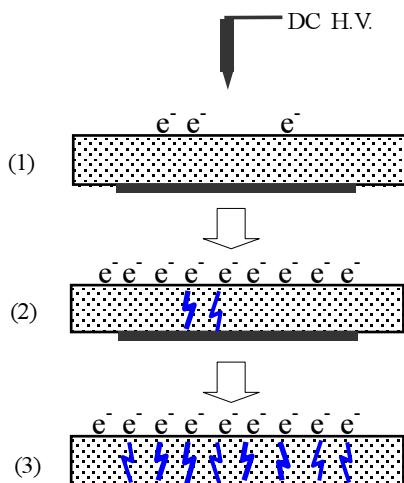


Fig.1 Schematic illustration of micro-discharge by back corona (e^- : negative ionic charge).

2.2 マイクロディスチャージ反応器

Fig.2 にマイクロディスチャージの実験に用いた放電電極及びセラミックス配置を示す。実験はメッシュ対メッシュ電極タイプの放電システムを用いて行った。電極として使用したメッシュはステンレスの 20 メッシュのものを用い、高電圧側、接地側共に直径 20mm の円状とした。

実験には 4 種類のセラミックスを使用した。Table1 にその詳細を示す。セラミックスはすべて、直径 26mm、厚さ 3mm の円柱形のセラミックス板である。Ceramics A、B、C はアルミニナ粒子の焼結体であり、それぞれ原料粒子径、平均細孔サイズが異なる。Ceramics D はコーチェライトとアルミナの混合セラミックスであり、空隙率が 80~90% と非常に高く、平均 800μm 程度の空隙がある。本研究ではこれらの細孔径の異なる 4 種類のセラミックスを用い、逆電離現象によるマイ

ロディスチャージの挙動を検討した。正極性及び負極性直流高電圧、商用周波数 60Hz の交流高電圧をそれぞれ印加し試験を行った。

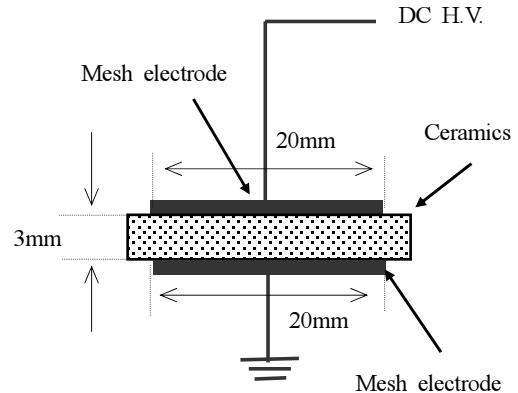


Fig.2 Micro-discharge reactor (Mesh-mesh electrodes).

Table1 Properties of ceramics

	Proportion Al ₂ O ₃ [%]	Pore size[μm]	Powder size[μm]	Porosity [%]
Ceramics A	92	90	100	37
Ceramics B	92	15	40	42
Ceramics C	99	0.8	2	38
Ceramics D	-	800	-	80~90

2.3 実験装置

実験では、高電圧側に電流制限用として 5MΩ の抵抗を設置し放電部へと接続した。抵抗の接続や電流、電圧測定の様子を Fig.3 に示す。印加電圧は抵抗を含まない場合においてモニタした。電圧は高電圧プローブ (Tektronix P6015) 及びオシロスコープ (Tektronix TDS 644A) を用い測定した。電流 A1 は電源 (TREK Model 20/20C) に内臓タイプの電流計及びオシロスコープを、電流 A2 はアナログ電流計を用いて測定した。

マイクロディスチャージの応用として NO_x 处理試験を行った。Fig.4 に排ガス処理試験の実験システムを示す。セラミックス A をガラス管内に固定し、メッシュ電極でセラミックスを挟みマイクロディスチャージを起こすことで試験を行った。マスフローコントローラーによって調整、混合した模擬ガスを反応器に導入し、NO_x 处理特性を検討した。反応器入口及び出口ガスは、NO_x 計 (HORIBA PG-250)、GC-FID (Shimazu, 14A)、FT-IR (Bio-Rad FTS3000) を用い測定を行った。またマイクロディスチャージにおける NO_x 处理温度特性を把握するために、常温 (22°C) と 150°Cにおいて試験を行った。なお、特に断らない限り、本論文では NO と NO₂ の和を NO_x と表す。

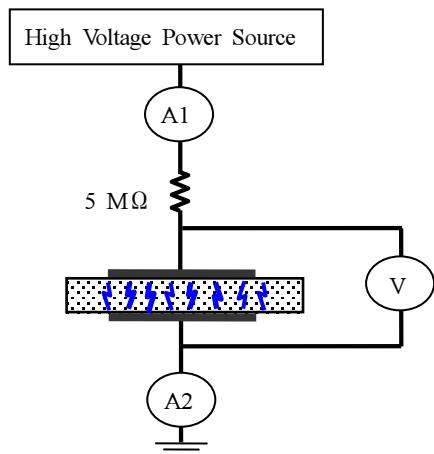


Fig.3 V-I measurement system.

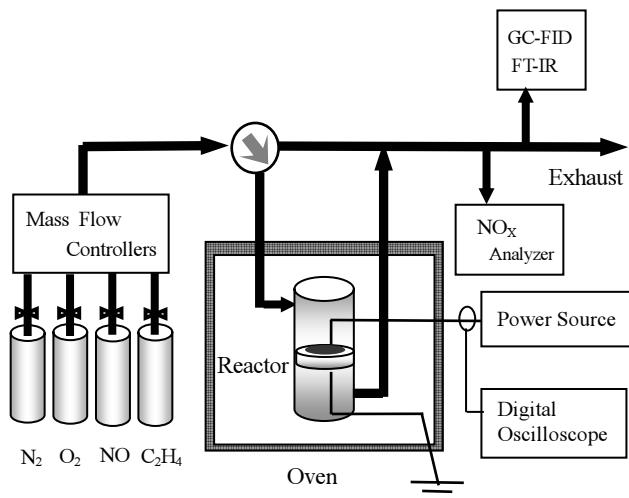


Fig.4 Experimental setup.

3. 実験結果及び考察

3.1 マイクロディスチャージのVI特性

前述した細孔径の異なるセラミックス板を用いて正、負の直流高电压を印加し、VI特性を検討した。本試験では、厚さ3mmのセラミックスを2枚重ねで用い、電極間距離を6mmとした、温度条件は22°C、ボンベガスは流さず、大気開放状態で試験を行った。Fig.5に、負極性直流高电压印加時における、セラミックスA、B、C及びセラミックスを用いないメッシュ-メッシュのみの電極におけるVI特性を示す。ここでは反応器にかかる電圧と電流、V及びA2の指示値をFig.5にプロットしている。電流はアナログ計を用いて測定しており、時間平均の値となっている。

Fig.5中、セラミックスA及びBにおいて、印加電圧が矢印で示した箇所を越えた電圧より、電流値が急激に増加した。その結果、Fig.6に示すようなパルス的な電圧降下を生じ、セラミックスの表面や内部のいたるところで、線香花火のような発光が多数観察された。一方、セラミックスCでは印加電

圧8kV付近から徐々に電流が増加する傾向が見られたが、A、Bのようなパルス的な電圧降下はなかった。セラミックスを用いない、メッシュ電極のみの場合では、印加電圧10kV付近から、コロナ放電が起り、1500μA程度の電流が流れ始めた。正極性直流高电压を用いた場合にも、負極性の場合と同様の傾向が見られ、セラミックスA、Bのみで、パルス的な電圧降下を伴う、マイクロディスチャージが発生した。

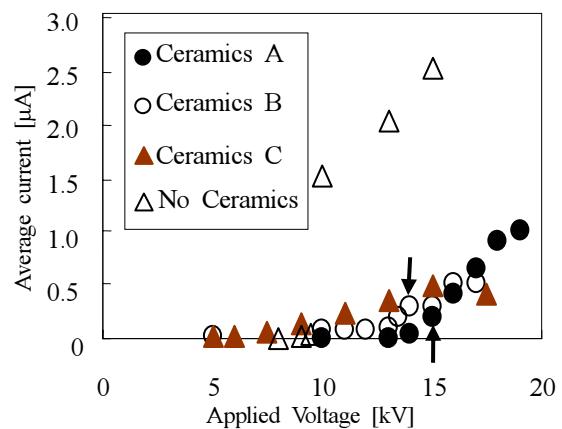


Fig.5 VI characteristics using ceramics A, B, C with negative polarity.

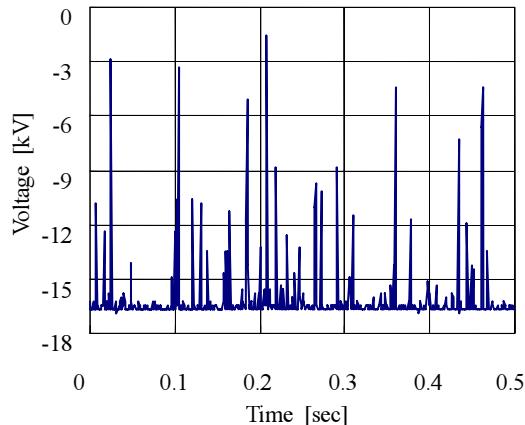


Fig.6 Micro-discharge voltage waveform using ceramics B with DC negative polarity.

セラミックスA、Bにおいて、電流の増加とパルス的電圧降下が発生した理由として、セラミック表面に電荷が蓄積し、矢印で示した印加電圧値を境に、逆電離現象を起こし、セラミック内部にパルス的な放電が起つたことが示唆される。また空隙サイズが小さいため、放電チャネルが十分に伸びきらずに連続的なアーク放電への移行が起こらないことが予想される。

本実験において、セラミックスA、Bを用いた場合、前述のような逆電離に起因すると思われるパルス的な放電が見られた。一方、セラミックスA、Bに比べ、細孔径の小さい

セラミックス C ではこのような放電現象が見られなかった。この理由として放電の進展に必要なセラミックス内の空隙サイズが関連していると考える。パシェンの法則によれば、空気を放電ガスとした場合、圧力と放電ギャップの積である Pd ミニマムは 0.3~0.6[cm·Torr]付近となる^⑦。大気圧下(760Torr)では、放電ギャップ d の範囲が 4μm~8μmにおいて火花電圧の理論値が最小となる。よって、これ以下の放電ギャップ距離では放電の進展が著しく阻害されることとなる。

実験に用いたセラミックス A、B はそれぞれ平均細孔径が 90μm、15μm であり、セラミックス C は 0.8μm である。このため、セラミックス A と B が比較的安定なマイクロディスチャージを生成したと考えられ、セラミックス C ではマイクロディスチャージが発生しなかったことが考察できる。また、セラミックス D を用いて、同様の実験を行ったところ、ある印加電圧を越えたところからパルス的な電圧降下が発生し、直ちにアーク放電に移行し、光と熱を伴った局所的な強い放電が起こった。これは、空隙が大きすぎるために、セラミックス A、B で観察されたようなマイクロディスチャージが起こりにくいと考えられる。

3.2 マイクロディスチャージを用いた NO_x 処理

ここでは、マイクロディスチャージを用いた NO_x ガス処理試験を行っている。100ppmv の NO、10vol% の O₂、バランスガスを N₂ とし、模擬ガス 0.6L/min をマイクロディスチャージ反応器に通過させ、負極性直流高電圧もしくは商用周波数 60Hz の交流高電圧をセラミックスに印加し実験を行った。C₂H₄ を NO_x 処理用の添加剤として用い、添加剤あり、なし双方において試験を行った。実験に先立って反応器部の圧力損失を測定した。セラミックス A、B 各 1 枚をマイクロディスチャージ反応器に設置したところ、温度 22°C、ガス流速 0.6L/min の条件において圧力損失はそれぞれ、140Pa 及び 1500Pa であった。このため、本実験では圧力損失の少ないセラミックス A・1 枚をメッシュ電極に挟み、電極間距離は 3mm として実験を行った。このときのガス滞留時間は 0.08 秒(SV:43000hr⁻¹) である。

Fig.7 に NO_x 処理試験に用いた負極性直流印加電圧-6.4kV における電圧降下波形及びその際の電流波形を示す。電圧、電流は高電圧プローブ、電源内臓タイプの電流計及びオシロスコープを用いて測定している。Fig.7(a)より、1 msec の間に、約 8 回の電圧降下が起こることがわかる。またこの電圧降下のタイミングと同時に電流が流れている。また、Fig.7 (b) に示すように、電圧の立ち上がりは数十 nsec 程度であり、その際に放電電流が流れている。この放電方法により短時間に強い放電を多数起こすことができることから、大きな排ガス処理

効果が期待できる。

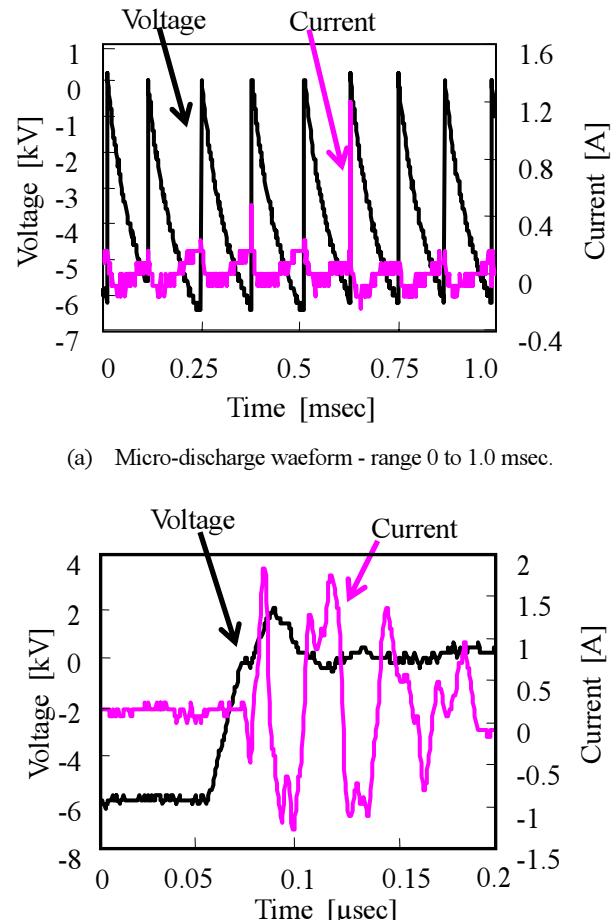


Fig.7 Micro-discharge waveform of DC high voltage using ceramics A (DC, Negative polarity, Applied voltage -5.5kV) .

Fig.8 に負極性直流高電圧印加によるマイクロディスチャージを用いた NO_x 処理試験結果を示す。実験は、室温(22°C)で行い、NO_x還元除去の添加剤として C₂H₄を 300ppm 添加している。灰色で示す部分が高電圧を印加し、マイクロディスチャージの発生を持続させた部分である。点線で示したもののは入口試料ガス中の NO 濃度であり、100ppm としている。

Fig.8 より、高電圧印加なしでは、NO_x、C₂H₄濃度ともに変化しないことがわかる。添加剤なしの条件では高電圧印加後に NO、NO_x濃度とともに一時減少した後、マイクロディスチャージ開始から 5 分後程度には、NO_x濃度が 100ppm 程度まで上昇している。さらに、電圧印加 10 分以降は NO_x濃度が 140ppm 程度となって落ちていた。NO は一旦ゼロとなり、放電開始 10 分程度より増加をはじめ、約 80ppm 程度に落ちていた。C₂H₄を添加した場合では、放電開始直後より NO_x濃度が上昇し 140ppm 程度に落ちていた。NO 濃度は電圧印加直後にゼロとなり、徐々に増加し、添加剤なしと同様に 80ppm 程

度に落ち着いた。

NO_x 処理実験終了後、赤外放射温度計を用いてセラミック表面温度を測定したところ、90°Cであった。これは、マイクロディスチャージにより、パルス的ではあるが、頻繁に電流が流れ、セラミックス内の温度が上昇したことを示している。このため、セラミックス上の NO から NO_2 への酸化が温度上昇により阻害されたこと挙げられる。また熱と放電、双方の効果によりセラミックス空隙気相中で NO_x を生成してしまったことが考えられる。Fig.8より添加剤なしでは、放電開始後、徐々に反応器温度上昇が起こり、添加剤ありでは、添加剤の反応熱が影響して温度上昇が早いことが予想される。本試験において、電圧、電流波形より概算した投入エネルギーは数 kJ/Lとなる。 N_2 と O_2 存在条件にて放電で数 kJ/Lのエネルギーを投入した場合、 NO_x が生成してしまうことが報告されている⁽⁸⁾。本研究においてもエネルギー投入量が多くすぎるために NO_x が生成してしまったことが推測される。

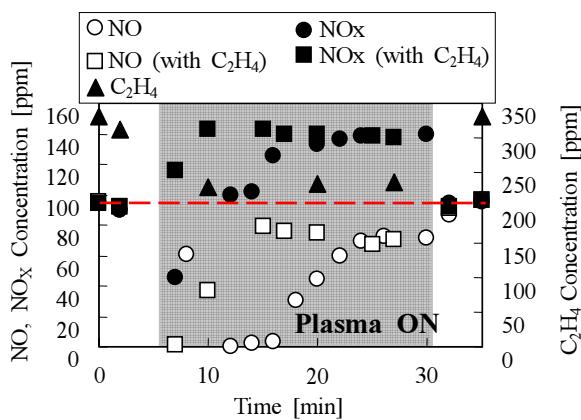


Fig.8 NO_x removal results using DC micro-discharge with andwithout additive (DC, Negative polarity, Applied voltage -5.5kV).

そこで、投入エネルギーを抑制し、マイクロディスチャージの発現頻度を減らすため、60HzのAC高電圧を用いて試験を行った。Fig.9にAC高電圧を印加した場合の電圧、電流波形を示す。直流高電圧印加時と同様に交流高電圧印加においても、負極、正極の電圧ピークにおいて電圧降下が起こる。また同時にセラミックス表面や内部において、発光が見られマイクロディスチャージを確認できた。電流波形より、AC電圧印加時においても直流と同様に多くの電流が流れるが、直流電圧印加時(Fig.7a)に比べ、電圧降下の頻度が4msecに約1回と非常に少ない。これはセラミック表面において、マイクロディスチャージに必要な電圧供給時間が短く、供給される電荷量が直流に比べ少ないためである。このため NO_x 処理試験における電力消費量を抑えることが出来ると考えられる。

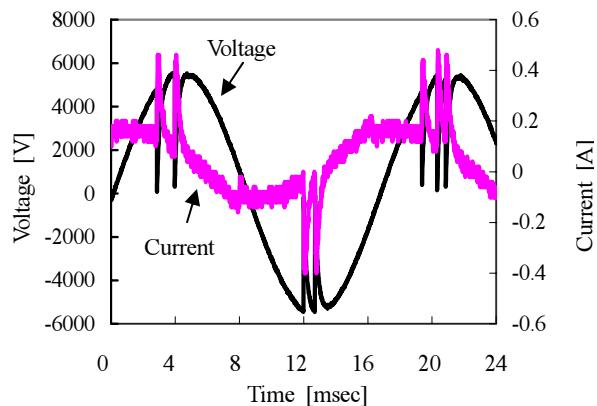


Fig.9 Micro-discharge waveform of AC high voltage using ceramics A (60Hz, Applied voltage 11kVp-p).

Fig.9に示した60HzのAC高電圧を印加し、 NO_x 処理試験を行った。反応器はオープンに入れ、温度条件 22°C及び実際の排ガス温度である 150°Cとしてそれぞれ試験を行った。放電電力はトランスの一次側にて測定し、10Wに固定した。

Fig.10にAC高電圧印加時に発生するマイクロディスチャージを用いた NO_x 処理試験結果を示す。反応器温度は室温 22°Cとした。グレーの部分がAC高電圧を印加した部分である。添加剤として C_2H_4 を用いた場合についても試験を行った。

添加剤なしの場合では、マイクロディスチャージにより NO が酸化されており、約 80ppm の NO が減少している。一方、添加剤ありでは、NO の酸化性能が悪くなる傾向が見られた。 NO_x 濃度に関しては添加剤あり、なしともにほとんど減少しなかった。放電試験終了後のセラミックス表面温度は 30°Cであり、直流高電圧印加時に比べ温度上昇を抑えることができた。このため Fig.8 で見られたような NO_x の生成は見られなかつたことが分かる。またAC高電圧を用いることで、エネルギー投入量を抑制し、NO 酸化効率が上昇したことが挙げられる。

同軸円筒のバリア放電反応器などを用いたプラズマ気相反応では、 C_2H_4 または C_3H_6 の添加により、NO から NO_2 への酸化が非常に促進されることが多く報告されている⁽³⁻⁵⁾。本試験では、 C_2H_4 を添加した場合に比べ、添加しない場合が NO の酸化性能が良好であった。これは前述したプラズマ気相反応とはまったく異なる反応経路が存在することを示唆している。NO を NO_2 へ酸化することで、触媒による NO_x 処理効率が上昇することが知られている⁽⁴⁻⁵⁾。また低温条件における PM (Particulate matter) 酸化処理に NO_2 が効果的であることも報告されている⁽⁹⁾。マイクロディスチャージ放電を用いることで添加剤フリーでの NO 酸化システムが作成できる可能性がある。

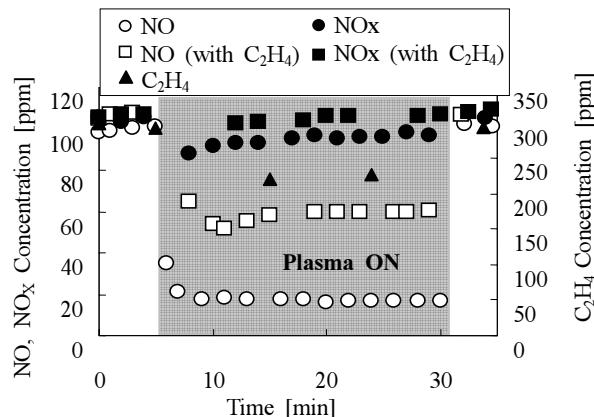


Fig.10 NO_x removal results using AC micro-discharge with and without additive (60Hz, Applied voltage 11kVp-p).

次に反応器温度を150°C一定に固定し、AC放電によるNO_x処理試験を行った。試験結果をFig.11に示す。C₂H₄添加の有無に関わらず、NOの酸化反応が著しく阻害され、C₂H₄あり、なしの双方において、NOからNO₂への酸化は20ppm程度にとどまった。さらに、時間経過に従い、NO_x濃度が入口濃度よりも上昇する傾向が見られた。以上の結果より、セラミックス温度がより低い場合にNO酸化反応が促進されることがわかった。またセラミックスの温度上昇により、NO_x生成が起こることが示唆される。

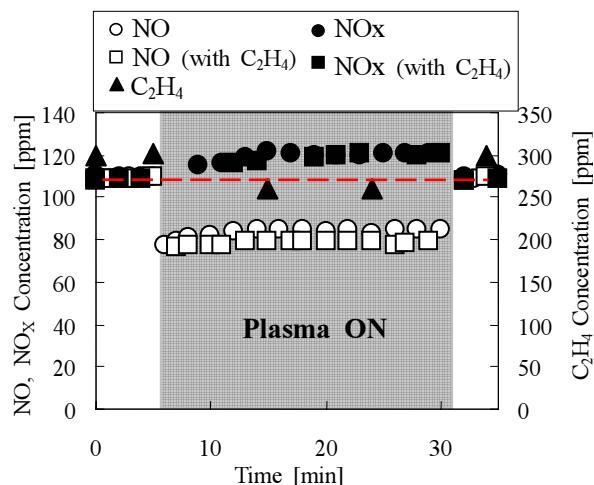


Fig.11 NO_x removal results using AC micro-discharge with and without additive at 150°C (60Hz, Applied voltage 11kVp-p).

常温にてNO_x処理を行ったFig.10の結果では添加剤を用いない場合が、NO酸化反応を促進できた。さらに室温付近の低温が良い結果(Fig.11)となった。これはプラズマ気相反応では見られない挙動であり、セラミックス空隙内の放電が寄与している可能性がある。

本手法で用いたマイクロディスチャージによる放電形態は、平板の触媒やハニカム触媒への適用が可能であり、比較

的大きな細孔サイズ(15μm～)であれば、セラミックス内で放電を起こせるというメリットがある。今後貴金属などの触媒物質をセラミックス細孔内に付着させ、マイクロディスチャージを行うことでより効率的なプロセスの構築が可能であると考える。

4.まとめ

本研究では、細孔直径の異なるセラミックスに正極性及び負極性の直流高電圧を印加することで、セラミックス表面及び内部に逆電離現象を生じさせ、マイクロディスチャージを発生させることを試みた。この結果、細孔径が90μm、15μmのセラミックスA、Bでは逆電離に起因すると見られるパルス的な電圧降下が生じ、マイクロディスチャージが確認できた。マイクロディスチャージを用いたNO_x処理試験では、60HzのAC高電圧印加、温度条件22°C、C₂H₄を添加剤として用いない場合が、添加剤ありの場合に比べてNOの酸化がより促進された。負極性直流高電圧印加ではマイクロディスチャージにより、約40ppm程度のNO_xが生成してしまうことが判明した。

実験に際し多くのアドバイスを頂いたスロバキアComenius大学、Karol Hensel博士に感謝いたします。本研究の一部は、科学研究補助費である特別研究員奨励費(15-8345)、及び文部科学省21世紀COE「未来社会の生態恒常性工学」の助成によって行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) H. H. Kim, Y. H. Lee, A. Ogata, S. Futamura, Catal. Commun. Vol.4, (2003) 347.
- 2) Y. Matsui, S. Sato, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno, SAE Tech. Paper 2003-01-1185.
- 3) Y. Matsui, A. Sakaguchi, M. Hashimoto, K. Takashima, A. Mizuno, SAE Tech. Paper 2001-01-3511.
- 4) H.H.Kim, K. Takashima, S. Katsura, and A. Mizuno, J.Physics D: Appl. Phys. 34 (2001) 604.
- 5) T. Hammer, T. Kishimoto, B. Krutzsch, R. Andorf, C. Plog SAE Tech. Paper 2001-01-3565.
- 6) K. Hensel, Y. Matsui, S. Katsura, A. Mizuno, Czech. J. Phys. 54 (2004) C683.
- 7) 静電気学会編：静電気ハンドブック、オーム社 (1998)
- 8) S. Futamura, A. Zhang, T. Yamamoto, IEEE Trans. on Ind., 36, Nov./Dec. (2000) 1507.
- 9) M. Okubo, T. Kuroki, T. Yamamoto, JSCE Ann. Cong. Proc. 28-04 (2004) 17.