

論 文

コロナ放電場における一酸化窒素の酸化特性

大塚馨象*, 雪竹次太*, 下田誠*

(1985年3月4日受理)

Oxidation Characteristics of Nitrogen Monoxide in Corona Discharge Field

K. OHTSUKA,* T. YUKITAKE* and M. SHIMODA*

(Received March 4, 1985)

Removal of nitrogen oxides from exhaust gases using wet type electrostatic precipitators (ESPs) is accomplished by oxidizing nitrogen monoxide in the corona discharge field of the precipitator. Experiments were performed in cylindrical ESPs having diameter of 27.5 and 70 mm. Operating conditions were 55°C and 1 standard atmosphere. The gases used for the experiment comprised mixture of NO, CO, O₂ and N₂ in proportions simulating actual flue gases. NO is oxidized into NO₂ and N₂O₅ by excited atomic oxygen or ozone which are generated by the corona discharge in ESPs operated at corona power levels of ten times ordinary operating conditions. The extent of removal of NO increases with increasing imposed electric power and O₂ concentration. The oxidation efficiency of NO, η , is given by following empirical expression: $\eta = 1 - \exp(-k \cdot P / (Q \cdot C))$ where P : corona power, Q : gas flow rate, C : concentration of NO and K : coefficient constant.

1. 緒 言

静電気を利用して燃焼排ガス中の粒子状物質を捕集する方式としては電気集塵が代表例である。1910年代の初めに電気集塵技術が開発されて以来、非常に多くの分野で適用され成果を上げている。とくに大容量の排ガス処理には唯一のものといつても過言ではない。ところで、電気集塵装置(ESP)内で排ガスの浄化が実施できれば、設置上あるいは運用上非常に有利であることは論ずるまでもない。

通常、燃焼排ガス中の窒素酸化物(NO_x)のうち約95%を占める一酸化窒素(NO)は水への溶解度がきわめて低く、かつ他の物質とも反応しにくい。残りの約5%は二酸化窒素(NO₂)で水に溶けやすく、しかも塩類とも反応しやすいことが知られている¹⁾。したがって、排煙脱硝法としては、

- (1) NO を N₂ と O₂ に分解する方法
- (2) NO を NO₂ または N₂O₅ に酸化して湿式吸収法により除去する方法

のいずれかにしばられる。現時点では触媒の存在下でNH₃によりNO_xを無害なN₂とH₂Oに分解する

NH₃接触還元法が大勢を占めている。しかし、電気集塵技術を応用して媒塵と同時にSO_xとNO_xの除去を目的とした場合、(2)の方法が考えられる。このためには、ESPの常用放電領域では認められていないNOの酸化あるいは分解を、電解強度をこれ以上に高めることによりESP内で生成するオゾン(あるいは原子状酸素)で行なうことが考えられる^{2,3)}。そこで、本報告では、コロナ放電電界におけるNOの挙動、とくに放電エネルギーによるNOの酸化について定量的に検討した。

2. 実験方法

図1に本実験に用いた実験装置のフローシートを示す。本実験に使用した模擬ガスは、実際の重油専焼ボイラ排ガスの組成に類似させて、各ボンベからガス混合器を介して調整し、これにスチーム発生器より適度の水分を与えた。ガス温度は、通常の湿式脱硫装置や湿式ESPのガス温度である55°C前後になるように、送入ガスおよび電極を加熱保溫した。

モデルESPは同軸円筒型とし、放電極は丸線を用い、この放電極には直流高電圧発生器(ニチコン製、60K10T)から、負極性の高電圧を保護抵抗を介して印加した。印加電圧はブリーダ抵抗1,000MΩを流れる電流を測定し、これより換算した。放電電流はモデルESPの外筒電極と接地間に流れる電流を直流電流計で測定し

* 株式会社日立製作所日立研究所(312 勝田市堀口 832-2)
Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 832-2, Horiguchi, Katsuta, 312 Japan

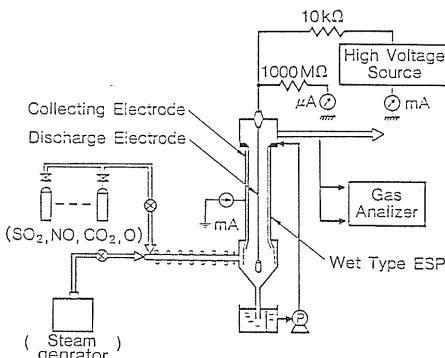


図1 実験装置のフローシート

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.

た。ブリーダ抵抗を流れる電流は、放電電流の1/100程度であるので、放電電流を測定するときにはこれを無視した。放電電力は、この印加電圧と放電電流の積より換算した。窒素酸化物（以下、NO_xと略す）の分析には、化学発光法 NO_x計（型式 ENOA-C201 型、堀場製）を用いた。この分析計は NO_x (NO + NO₂, N₂O₅ 等) と NO の分離定量が可能であるが、NO_x の測定では NO₂ や N₂O₅ をコンバータに通し、NO に変換した後、分析計に導入するようにした。ガスサンプリング点は ESP 出口だけとし、NO の初期濃度 C（無荷電時）と荷電時の濃度 C' を測定し、荷電時、すなわち、コロナ放電に伴い変化する NO 濃度の変化から、次式で NO の酸化率を計算した。

$$\eta = (1 - C'/C) \times 100\% \quad (1)$$

ここで、 η : NO 酸化率、C': 荷電時の NO 濃度、C: 無荷電時の NO 濃度、である。

本実験では、図2に示すような同軸円筒型のモデルESPを用い、NOの酸化特性を検討した。

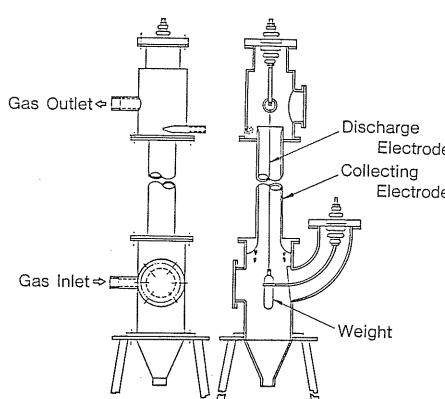


図2 供試モデルESPの構造

Fig. 2 Configuration of model ESP.

3. コロナ放電場における NO_x の挙動

3.1 放電電力の影響

図3は NO 初濃度 300 ppm とした場合のコロナ放電特性と電極出口の NO 濃度の変化について示した。通常の電気集塵では放電電流を 0.5~2.0 mA/m² 以下で運転する。この条件では、NO はほとんど変化しないことがわかる。しかし、コロナ放電による放電電力 P を電気集塵より 1 柄以上高い電流領域に増加することによって、ガス中の NO 濃度を低下させうることを明らかにした。

ついで、コロナ放電場で NO 濃度が減少する原因を明らかにする実験を行なった。図4は、放電電力 P と電極

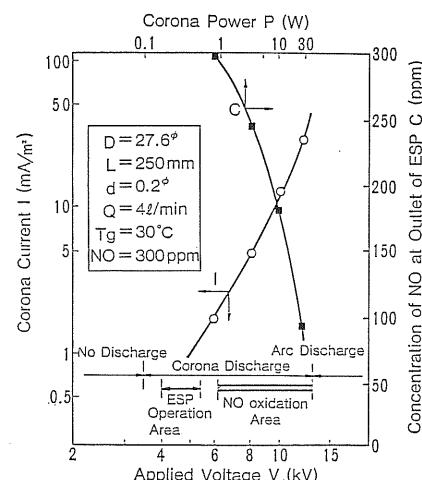
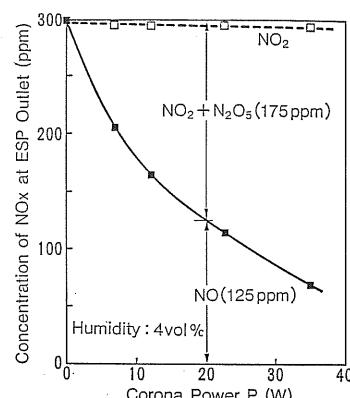


図3 放電特性と電極出口 NO 濃度の関係

Fig. 3 Corona characteristics and outlet concentration of NO.

図4 放電電力と電極出口 NO_x 濃度の関係Fig. 4. Effect of corona power on concentration of NO_x at a model ESP outlet.

出口の NO 濃度の関係について測定した結果である。ここで、たとえば $P=20\text{ W}$ のとき、NO 初期濃度 300 ppm が 125 ppm に低下している。この減少分 175 ppm は N_2 への分解か NO_2 (または N_2O_5) への酸化と考えられる。そこで、これを確認するために、サンプルガスを NO 変換機を通してすべての NO_x を NO に還元して分析した結果、NO 濃度はほぼ初期濃度 300 ppm となった。さらに、放電電力を上げても NO 変換機を通した NO 濃度はほぼ 300 ppm であった。したがって、この NO 濃度の減少は分解ではなくすべてが酸化反応で NO_2 (あるいは N_2O_5) に酸化されていることが明らかとなった。また、放電電力を上げるに従って NO の酸化は促進されることがわかる。

図 5 に、放電電力と NO の酸化率の関係を示す。同図から、放電電力 P を上げるにつれて NO 酸化率は指数関数的に増加し⁴⁾,

$$\eta = 1 - \exp(-K_1 P) \quad (2)$$

の関係にあることが明らかにできた。この式は、ESP の集塵率を与えるドイチ (Deutsch) の式に類似しており、 P に対して指数的に酸化反応が進行することを示している。すなわち、放電電力が増加するにつれて、酸化剤 (オゾンあるいは原子状酸素) は指数的に増加することを示している。

3.2 酸素濃度の影響

ガス中の酸素濃度と NO 酸化率の関係を図 6 に示す。図から明らかなように、酸素濃度が高くなるに従って NO の酸化率は向上する。たとえば、水分 4 vol% のとき、 O_2 5% では 35% 程度であるのに対し、 O_2 20% では 80% となる。これは O_2 分圧が上昇すると、発生する酸化剤である O_3 あるいは原子状酸素が増加するためと考えることができる。しかし、酸素分圧が 4 倍に増加しても、NO 酸化率は 2 倍程度しか増加せず飽和するような傾向となる。この傾向はガス中の水分量によって

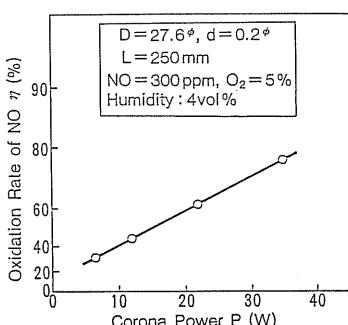


図 5 放電電力の影響

Fig. 5 Effect of corona power on oxidation rate of NO.

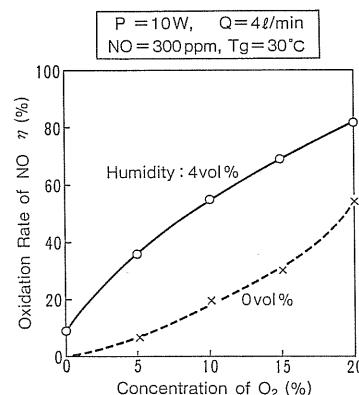


図 6 酸素濃度の影響

Fig. 6 Effects of concentration of O_2 on oxidation rate of NO.

異なり、水分 0 % のときは 6 倍になる。

3.3 NO 濃度の影響

図 7 は、ガス中の NO 濃度 150, 300 および 500 ppm とした場合の NO 酸化率を示す。一定の放電電力では、NO 濃度が高くなるほど酸化率は低下する。ここで、放電電力 10 W 一定のもとでの NO の酸化量について検討する。NO 濃度 $C=500, 300, 150\text{ ppm}$ についてそれぞれ NO の酸化量は 170, 174, 116 ppm である。 $C=500\text{ ppm}$ と 300 ppm では NO 酸化量はほぼ一致しているが、 C が低い場合には、NO の酸化量も低い。これは、放電電力 10 W のもとでは NO を酸化する能力としては 170 ppm 程度あるが、NO 濃度が低い場合は酸化剤であるオゾンあるいは原子状酸素が NO と衝突して反応する確率が低いためと考える。そこで P/C に対して NO の酸化率をプロットすると図 8 のように(3)式の特性で整理できることが明らかにできた。

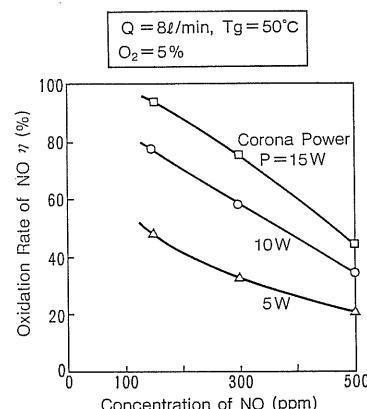


図 7 NO 濃度の影響

Fig. 7 Effects of concentration of NO on oxidation rate of NO.

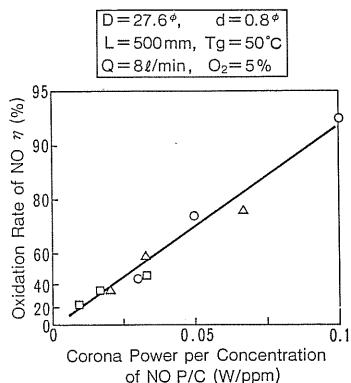


図 8 P/C の影響

Fig. 8 Effect of P/C on oxidation rate of NO.

$$\eta = 1 - \exp(-K_2 P/C) \quad (3)$$

すなわち、NO の酸化率は NO 濃度当りの放電電力によってきまる。

3.4 電極形状の影響

円筒電極径 d を 27.6° 一定とし、NO の酸化率に及ぼす放電電極径 d の影響を図 9 に示す。同一放電電力でも放電電極径が大きくなるに従って NO の酸化が促進されるが、 $d = 0.5\text{ }^\circ$ でほぼ最大となり、それより大きい径の放電電極では酸化率がほとんど変わらない結果がえられた。

これを図 10 に示す放電特性から検討する。放電電極径が大きいほど放電電流は流れにくくなり、したがって同一放電電力を与えるには放電電極径の大きいものほど高い電圧が必要である。この放電電極径の相違に対する NO 酸化率の影響については現在のところ解明できていないが、定性的には次のように考えられる。

同一の放電電力であっても、放電電極径が大きくなると

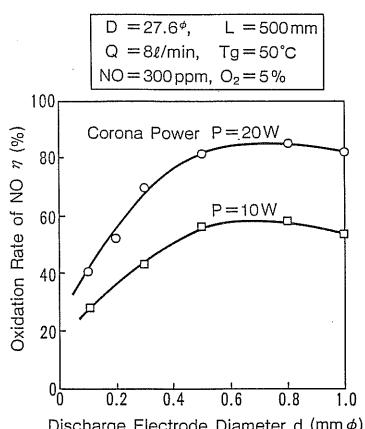


図 9 放電電極径の影響

Fig. 9 Effects of discharge electrode diameter on oxidation rate of NO.

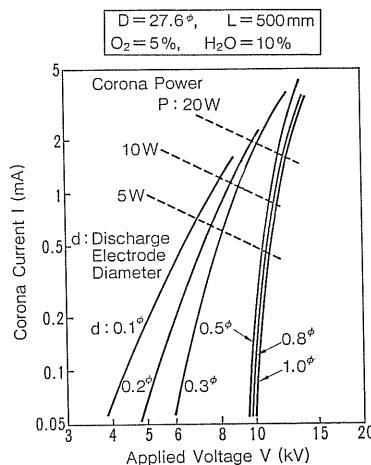


図 10 各種放電電極の放電特性

Fig. 10 Corona characteristics.

印加電圧が大きくなる。また、放電を生ずる表面積、すなわち、オゾンあるいは原子状酸素からなると考えられる酸化剤を生起する領域が増加することによる効果が大きいからである。しかも、放電電極径がある程度以上大きくなると、図 10 では 0.5° 以上、同一放電電力の電圧-電流特性がほとんど変わらないから、NO の酸化率も変わらなくなると考える。

4. コロナ放電場における NO 酸化機構の検討

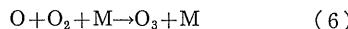
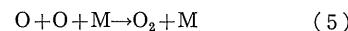
放電現象に伴って起きる化学反応は、次の 3 過程で行なわれる⁵⁾。

- (1) 放電場で加速された荷電粒子と分子の非弾性衝突による活性粒子の生成。
- (2) 活性粒子を基体として起きる化学反応。
- (3) 反応生成物の加速粒子による分解あるいは 2 次反応の生起。

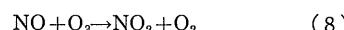
オゾン (O_3) 生成反応におけるおもな素反応⁶⁾ は、高電界中で電子が酸素分子を解離して次式となる。

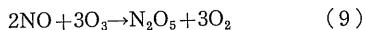


酸素原子 O は再結合により消滅するか、あるいは O_2 と結合して O_3 を生成する。これらはいずれも気体分子 M を介しての三体衝突が支配的である。ここで、気体分子 M は N_2 ガスなどである。



放電場に NO 含有ガスを通気すると、前式に示すような反応により生成した原子状酸素およびオゾンと反応して NO は次式のように酸化されるものと考えられる。





なお、 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²⁾。

まず、オゾン濃度と NO の酸化量について述べる。オゾンの測定は、サンプルガスを 500 cc の乾燥ビンに採取し、その採取ビン中に 2 規定のヨウ化カリウム約 30 cc を添加してよく攪拌した後 30 分間放置し、1/55 チオ硫酸液で滴定してオゾン量を算出する方法を用いた⁷⁾。

オゾン濃度を算出する際に、まず最初に電極内のオゾンの消滅による誤差の有無を検討した。オゾン発生器からのオゾンを NO を含まないガス中へオゾン濃度 300 ppm になるように調製して送入し、電極入口、出口のオゾン濃度を測定した結果、両者ともほぼ 300 ppm で電極内でのオゾン消滅はないことを確認した。

次いで、NO 300 ppm を含む排ガス中へオゾンを送入し、 $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$ と電極出口の NO 濃度の変化量を測定し、図 11 および表 1 にこれらの結果をまとめて示す。NO 酸化率はオゾンのモル比が大きいほど向上し、モル比が 1 以上の場合、モル比を倍にすると NO 酸化率もほぼ倍になる。しかし、モル比が 0.9 では、NO 酸化率は最大で 80% 程度であり、モル比 1 の点を外挿しても NO 酸化率は 100% に達しない。すなわち、すべての O_3 が NO と酸化反応を起こしていないことが明らかである。また、NO 酸化率はガス温度が高くなるほど低下し、120°C では 25°C の 1/2 以下となっている。これはオゾンでは温度が高くなるほど分圧が低下することに起因すると考えられる。

また表 1 から明らかなように、オゾンと NO の反応はモル比で 1.04 であり、この値は文献値とほぼ一致する⁸⁾。以上の結果は、オゾン発生器により発生したオゾン濃度と NO の酸化率の関係を示す。

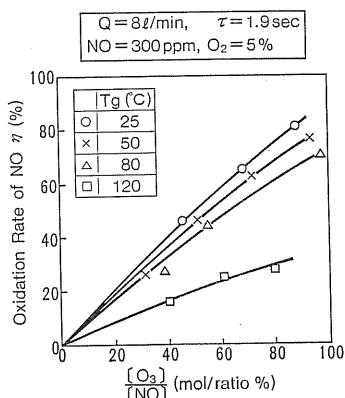


図 11 $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$ と NO 酸化率の関係

Fig. 11 Relation between $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$ and oxidation rate of NO.

表 1 添加したオゾン濃度と NO 濃度の関係

Table 1 Relation between concentration of additive ozone and that of NO.

Run	Concentration				$[\text{O}_3]/[\text{NO}]$ mol ratio	
	O_3		NO			
	In ppm	Out ppm	In ppm	Out ppm		
1	300	—	—	—	—	
2	300	45	300	55	1.04	
3	150	15	300	170	1.04	

と NO の酸化反応について検討したものである。

次に、コロナ放電によるオゾン生成量と NO の酸化量の関係について検討した。まず、27.6 φ の円筒電極により、NO を含まないガスを通気した場合における消費電力とオゾンの関係を求め、ついで NO 300 ppm を含むガスを通気して同一消費電力での電極出口の NO 濃度の変化について測定した。表 2 に示すように $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$ は 0.67 となり表 1 の 1.04 より低く、コロナ放電場における NO の酸化反応はオゾンのみでなく、たとえば原子状酸素との反応が起こっていることが推察される。

図 12 は、70 φ の円筒電極を用い、放電極径を変化させたときの発生オゾン量を示す。同図から、発生オゾン量は放電極に依存せずほぼ一定であることがわかる。これを図 10 の結果と比較すると、放電極径が大きくなることにより、NO 酸化率が増加するのは生成オゾン量が増加することに起因するのではなく、たとえば、原子状酸素が増加したためと考えられる。また、図 13 は、 O_2 濃度を 5% と 20% とした場合のオゾン量であるが、これまでの実験条件である $\text{O}_2=5\%$ では発生オゾン量は 20 ppm 程度である。これが、NO 300 ppm に対する比率は、 $\text{NO} : \text{O}_3 = 1 : 1$ の反応であるとしてもわずか 7% にしかすぎない。また、 $\text{NO} : \text{O}_3 = 2 : 1$ の反応と仮

表 2 放電電力、オゾン発生量と NO 濃度の関係

Table 2 Relation between corona power and concentration of NO and generation rate of O_3 .

Corona power W	Concentration of NO ppm	Generation rate of O_3 ppm		$[\text{O}_3]/[\text{NO}]$ mol ratio
		In	Out	
30	0	0	170	0.67
	300	75	20	

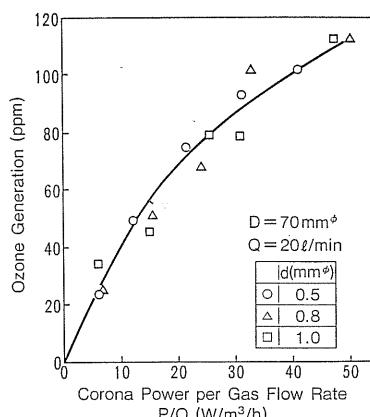


図 12 オゾン発生量におよぼす放電極径の影響

Fig. 12 Effects of corona power per gas flow rate on generation of ozone for different discharge electrode diameters.

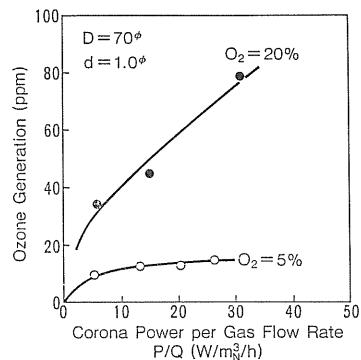


図 13 酸素濃度とオゾン発生量の関係

Fig. 13 Effects of corona power per gas flow rate on ozone generation for different concentration of oxygen.

定しても約 14% にしかならない。さらに、温度が 60°C 以下では O_3 の分解はほとんど起きないことから、コロナ放電場での NO の酸化反応の大部分は原子状酸素によるものと考えられる。また、気体定数から推測すると、NO の解離電圧は、他のガス中成分である N_2 や CO_2 よりは低い⁹⁾ので、高電界により NO が解離し、その結果直接 $NO \rightarrow NO^* \rightarrow NO_2$ に酸化される可能性を有しているとも考えることができるが、これらについては確認できていない。

また、放電極径の増大に伴う NO 酸化率の向上の原因についても詳細は不明であり、今後の課題として残されている。

5. 結 言

円筒型モデル ESP を用い、コロナ放電場における NO の酸化特性を検討し、次の結果を得た。

(1) コロナ放電場における NO の反応は、原子状酸素およびオゾンと反応して、 NO_2 および N_2O_5 となり、NO の分解は起こらない。

(2) NO の酸化はコロナ放電で消費する放電電力を通常の ESP の約 10 倍大きくすることにより、実現できる。

(3) NO の酸化率はガス中の酸素濃度および水分濃度が大きくなるほど大きい。

(4) 処理ガス量 $Q(m^3/s)$ 、NO 濃度 $C(ppm)$ および消費電力 $P(W)$ と NO 酸化率 $\eta(%)$ との関係は次式で表わすことができる。

$$\eta = [1 - \exp\{-P/(Q \cdot C)\}] \times 100(%)$$

参 考 文 献

- 1) 加藤征太郎：公害と対策, 11 (1974) 1236
- 2) 池畑 昭：静電気学会誌, 7 (1983) 167
- 3) 大塚馨象、雪竹次太、下田 誠：静電気学会講演論文集'77, p. 51, 静電気学会 (1977)
- 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, p. 218, コロナ社, 東京 (1960)
- 5) 電気学会オゾナイザ専門委員会編：同上, p. 168 (1960)
- 6) 電気学会オゾナイザ専門委員会編：同上, p. 174 (1960)
- 7) 岡崎幸子、小駒益弘、杉光英俊：静電気学会誌, 7 (1983) 176
- 8) 森川 茂、渡辺 孝、高橋一正、栗田 学：石川島播磨技報, 14 (1974) 389
- 9) 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, p. 156, コロナ社 (1960)