誘導型パルスパワー電源を用いた NO_x 除去

正 員 川村啓介	(三菱重工業)
正 員 塚本俊介	(有明工業高等専門学校)
正 員 竹下智洋	(熊本大学)
正 員 勝木淳	(熊本大学)
正 員 秋山秀典	(熊本大学)

 NO_x Removal using Inductive Pulsed Power Generator

Keisuke Kawamura, Member (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

Syunsuke Tsukamoto, Member (Ariake National College of Technology)

Tomohiro Takeshita, Member (Kyusyu Electric Power Co., Inc.)

Sunao Katsuki, Member, Hidenori Akiyama, Member (Kumamoto University)

The discharge using pulse power with a short pulse width can produce a lot of electrons with high energy. This method has a possibility to remove poisonous gases with low energy consumption. In this paper, the inductive energy storage pulsed power generator, which can generate narrow and high voltage pulses (FWHM less than 100 ns, output voltage of about 100 kV), is used to remove NO_x gas. It is found from spectrum measurement that this generator can produce high energy electrons, more than 10 eV, in the discharge region at atmospheric pressure. The mixed gases of NO and N_2 are used as a trial gas. The NO removal ratio of about 95 % is achieved without producing NO_2 . These chemical phenomena are approximately explained by solving rate equations.

キーワード：パルスパワー，誘導性エネルギー蓄積方式，オープニングスイッチ，ストリーマ， NO_x ，排気ガス処理

1. まえがき

産業革命以来，人類は化石燃料を大量消費し，それに伴い大気汚染物質を大量に排出してきた。この排気ガス含まれる窒素酸化物や硫酸酸化物による酸性雨で，地球環境破壊が全世界で進んでいる。これらの酸化物を軽減し地球環境を守ることは我々の責務である。現在，日本では脱硫・脱硝技術が確立していて，実用化されている。これは湿式石灰石膏法，アンモニア接触還元法によるもので設備の性能は高く，有用性と信頼性が実証されているが，これらの装置は非常に巨大で高価である。そのためこれらの設備を全世界に普及させることは困難であるため，小型化，低コスト化が可能な排ガス処理技術が求められている。これらの問題を解決させるため，放電によって生じる高エネルギー電子を用いて有毒ガスを分解する研究が行われるようになった。この方法を用いると乾式化の可能性があるので装置の小型化につながり，将来有望な技術として注目されている。

現在，無声放電や高電圧 DC コロナ放電を用いて排気ガスを処理する研究が行われているが，消費電力が大きいことから実用化に至っていない⁽¹⁾。ガスを分解するにはガス分子の解離エネルギー以上のエネルギーを持つ多量の電子が必要で，その値は 10 eV 程度である。通常の大気圧放電は 10 eV を越える高エネルギー電子を豊富に生成することは難しいが，パルスストリーマ放電を用いると均一な放電

中に，高エネルギー電子を生成することが可能である。大気圧中でストリーマ放電を発生させるためには，印加電圧の立ち上がりが速く，パルス幅を狭く，かつ高電圧化することが必要である。その理由は電圧（電界）の立ち上がりが速ければ，アーク放電に転移する前の高インピーダンス時に高い電圧を印加できるためであり，この高電界によって多量の高エネルギー電子の生成が可能となる。アーク放電に転移すると，均一なプラズマを維持できないため放電エネルギーに対する排気ガス処理効率が極端に悪くなる。

イタリア電力公社 ENEL は石炭火力発電ボイラの排気ガスの一部を用いてパルスストリーマ放電による排気ガス処理を行った⁽¹⁾。これは単一の乾式プロセスで NO_x と SO_2 を同時に処理でき，既存の設備を利用できるようになっている。パルス放電プラズマ⁽²⁾，無声放電⁽³⁾⁽⁴⁾，無声放電と沿面放電の複合⁽⁵⁾によって窒素酸化物を除去する研究も行われている。また排気ガス中にフライアッシュがある場合の除去効率への影響についての研究も行われている⁽⁶⁾。窒素酸化物の分解ばかりでなく工業的化学反应で生じた危険なガス (C_7H_8 , CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 - Freon 12 等) を放電を用いて分解する研究も行われている⁽⁷⁾。これらの研究では，放電を起こすための電源として，主として容量型電源が用いられている。エネルギー転送時間が時定数 RC で決まるので，放電抵抗が比較的大きく，かつ必要な蓄積エネルギーのもとで半値幅を数百ナノ秒と小さくすることが困難であった。そのため排気ガス処理効率に難があるのが現状で

ある。誘導性エネルギー蓄積方式パルスパワー電源は、インダクタにエネルギーが蓄積されるため転送時間は時定数 L/R で決定され、かつオープニングスイッチの開放速度で出力電圧およびパルス幅が決定されるので電圧の短パルス化、高電圧化が可能である⁽⁸⁾。

本研究では誘導型パルスパワー電源を用いて NO_x を分解する実験を行った。この方式にはオープニングスイッチが必要である。オープニングスイッチとして銅線溶断スイッチ、プラズマオープニングスイッチ、プラズマフロースイッチ等があげられる⁽⁸⁾。パルス幅の短い高電圧を発生するためには電流を高速に遮断しなければならない。そのためオープニングスイッチとして取り扱いが容易で比較的高速に電流を遮断できる銅線溶断スイッチを用いた。これまでは銅線が直径 0.03 mm と極めて細いので高繰返しで動作させることができなかったが、今回は自動的に最大 2 Hz で銅線を固定する装置を開発し、これを用いて実験を行った。はじめに電極間に誘導型パルスパワー電源により放電を発生させた時に、どの程度の高エネルギー電子が生成されているかについて、分光学的手段を用いて測定を行った。次に、同じ電源を用いてストリーマ放電を発生させ、実際に模擬ガス（窒素希釈 NO ガス）を分解する実験を行った。化学反応現象を説明するために、NO_x 除去に関する反応式を選び、このレート方程式⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を用いて計算機シミュレーションを行い、実験結果と比較・検討した。

2. 誘導型パルスパワー電源を用いたパルス放電特性

<2.1> 誘導型パルスパワー電源⁽⁸⁾ パルスパワー発生装置には電気的には容量性エネルギー蓄積方式と誘導性エネルギー蓄積方式の2種類がある。前者はエネルギーをコンデンサに電界エネルギーとして蓄積するのに対して、後者はエネルギーをインダクタに磁界エネルギーとして蓄積する。このとき、誘導性のほうが容量性よりもエネルギー密度が2桁ほど大きいため、同じ出力に対して小型・軽量となる。本研究では、取り扱いが簡単な銅線溶断スイッチを用いた。

図1に誘導型パルスパワー電源の回路を示す。まず充電器Eより充電抵抗Rを通してコンデンサCを充電する。その後、トリガトロンギャップスイッチ⁽⁸⁾ S₁を動作させ、

図1 誘導型パルスパワー電源回路

Fig.1. Circuit of inductive pulsed power generator.

オープニングスイッチ S₂ に電流を流してインダクタ L にエネルギーを蓄える。ジュール熱によってオープニングスイッチ S₂ が急激に液化・気化してオープニング動作が起こり、このときインダクタ L の両端に誘導電圧 $L \cdot di/dt$ が発生し、これが Reactor (負荷) に印加される。

<2.2> パルス放電特性 図1のReactorとして線対平板電極を設置した。これに印加される電圧、放電電流波形（充電電圧 20 kV）を図2に示す。負荷における電圧・電流の半値幅がそれぞれ 100 ns, 50 ns 程度であり、極めて短い間に現象が完了していることがわかる。図3に電流-電圧特性を示す。電圧の上昇と共に電流値が上昇する正特性を示しており、安定に放電が持続していることがわかる。図4に、その時の放電状態を示す。線対平板電極間全体にわたってアークに転移することなくストリーマ状の放電がかなり均一についていることが確認できる。

図2 負荷への印加電圧、放電電流波形
Fig.2. Waveforms of input voltage and discharge current.

図3 電圧-電流特性

Fig.3. V-I characteristics.

図4 放電状態

Fig.4. Photograph of streamer discharge.

<2.3> パルス放電の分光計測 大気圧中で高エネルギー電子を多量に生成するには、アーク放電に転移することなく、高電界を印加し、均一なストリーマ、またはグロー状放電をつけることが重要である。そこで分光器（モノクロメータ）を用いてパルス放電空間内の電子エネルギー測定を行った。放電媒体は大気圧空気である。パルス電界を印加したとき電界による電離によって生成された電子が高速に加速されて高エネルギー電子となり、これが空気中の窒素分子に衝突して窒素分子が励起される。これが下準位に遷移するときに放射する電磁波 2nd positive band (337.1 nm, 閾値エネルギー 11.052 eV, 平均寿命約 40 ns) と, 1st negative band (391.4 nm, 閾値エネルギー 18.75 eV, 平均寿命約 60 ns) ⁽¹¹⁾ の強度を測定した。これらの光強度を測定することで、放電によって発生される電子エネルギーのおおよその値を知ることができる。

電子エネルギーを分光測定によって測定するために、図1のReactorの部分に線（タングステン）対平板電極を用い

て実験を行った。線電極の直径を1 mm, 電極間隔を30 mm に設定した。この間に誘導型パルスパワー電源からのパルス電界が印加される。この時放電電極間に高エネルギー電子が発生し、これによって励起した窒素分子が放射する光を分光器で分光し、光電子増倍管で増幅してオシロスコープを用いて測定した。図5は2nd Positive Band (a), 1st Negative Band (b) からの光強度波形を示す。印加電圧と放電電流波形も同時に示している。光強度波形は印加電圧波形とほぼ一致していて、上準位から下準位に遷移する寿命が極めて短いことが分かる。図6に、印加電圧と2nd Positive Band, 1st Negative Band の光強度の関係を示す。光強度は印加電圧の増加とともに増加している。2nd positive band の閾値エネルギーは 11.052 eV なので、少なくとも 10 eV 以上の高エネルギー電子が放電領域中に多量に生成されていると考えられる。また光を急激に放出し始める電圧は2nd Positive Band が約 21 kV, 1st Negative Band

図6 印加電圧と光強度の関係

Fig.6. Relation between input voltage and light intensity.

(a) 2nd Positive Band (337.1 nm, 11.052 eV)

(b) 1st Negative Band (391.4 nm, 18.75 eV)

図5 印加電圧、放電電流、光強度波形

Fig.5. Waveforms of input voltage, discharge current and light intensity.

が約 45 kV 付近である。この理由は閾値エネルギーの大小によるものであり、大気圧中に放電によって 10 eV を越えるような高エネルギー電子を豊富に生成するには、光強度が増加し始める約 20 kV/cm 以上の平均電界（印加電圧 60 kV/電極間距離 3 cm）が必要であると考えられる。尚、印加電圧 70 kV 付近の光強度のばらつきは、主にショット毎のストリーマ放電のばらつきに起因する。

3. 排ガス処理実験及び検討

放電による排ガス処理は、放電領域にいかにか効率よく、かつ均一にエネルギーを注入し、しかも＜3.2＞で示すように N₂ を解離して NO を処理するだけの高エネルギー電子を生成できるかが実用化への鍵となる。ここでは、誘導型パルスパワー電源を用いて模擬ガス（N₂ 希釈 NO ガス）を分解する実験を行った。

<3.1> 実験装置と実験結果 図 7 に排ガス処理システムを示す。本実験では電源の高繰り返し化が困難だったこと、及び単位体積当たりの注入エネルギーを大きくするために、ガスの流れを止めた状態で放電処理を行う、ガス詰め方式を採用した。放電管の形状は図 8 のように線対円筒を用いた。内部電極はタングステン製で外径が 1 mm、有効長さ 500 mm、外部電極は銅製で内径が 76 mm、長さ 500 mm を用いた。ここでは模擬ガスとして N₂ 希釈 NO（100 ppm）ガスを用い、この時のガス温度は室温（約 300 K）であった。この模擬ガスを放電管に詰め、これを誘導型パルスパワー電源による放電で処理し、その後 N₂ 希釈 NO ガスで押し出してガス分析器（"Gas Analyzer Testo33" Testo Term Co.）で NO、NO₂ の濃度変化を測定した。放電管に印加される電圧は抵抗分圧器（高抵抗 10 kΩ、低抵抗 2 Ω）、放電電流はログスキーコイル（"Model 110A" Pearson Electronics Inc.）を用いて、オシロスコープ（HP54512A）でモニターした。

充電電圧 20 kV 時の放電管（放電媒体：1 気圧の N₂ 希釈 NO ガス）に印加される典型的な電圧、電流及び放電エネルギー波形を図 9 に示す。放電エネルギー波形は電圧と電流の積を計算機で時間積分して算出した。その結果、1 ショット当たりの放電エネルギーは約 0.9 J であることがわかった。

図 7 排ガス処理システム

Fig.7. Pollution control system.

た。印加電圧の半値幅（FWHM）は約 100 ns で最大値は約 60 kV、電流の半値幅は約 50 ns で最大値は約 240 A となり、極めて短い間に現象が起きていることがわかる。図 10 に横軸にショット数、縦軸に NO、NO_x (=NO+NO₂) の除去率を示す。除去率は NO の場合（NO 初期濃度 - NO 濃度）/ NO 初期濃度 × 100、NO_x の場合（NO_x 初期濃度 - NO_x 濃度）/ NO_x 初期濃度 × 100 より求めた。放電回数 200 回で NO_x 除去率 75%、400 回で 95% となった。この時 NO₂ はほとんど生成されなかったため NO は N₂ と O₂ に変換されたと考えられる。

図 8 放電管形状

Fig.8. Geometry of discharge tube.

図 9 典型的な電圧、電流、放電エネルギー波形

Fig.9. Typical waveforms of voltage, current and discharge energy.

図 10 NO、NO_x の除去率

Fig.10. Removal ratio of NO and NO_x.

<3.2> 化学反応の解析及び実験結果の検討

NO₂を生成せずにNOを分解する主な反応はNO+N→N₂+Oであるが、これと同時にNO+O+M(中性粒子)→NO₂+Mの反応で一時的にNO₂が生成される。しかしNO₂を消費する反応N+NO₂→2NOや、N+O+M→NO+Mで逆にNOを生成する反応も起きている。このようにNOは分解、酸化反応など様々な反応を繰り返し最終的にN₂とO₂に分解したと考えられる。放電エネルギー(放電回数)の増加とともに飽和傾向を示すのは、放電エネルギーの増加とともにNOの濃度が減少し、NとOからNOを生成する反応が強くなるためであると考えられる。

放電後に起こる化学反応現象を更に詳しく説明するためにレート定数(反応速度定数)、レート方程式⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を用いた計算機シミュレーションによって解析を行った。レート方程式は原子、分子、ラディカル、イオン等の種々の粒子が互いに反応する速度を示す方程式で、その速度はレート定数で決定される。実験は室温(約300 K)で行ったが、既知である373 Kでのレート定数を用いて計算した。シミュレーション手法として、差分法を用いた。放電前のNOの濃度は100 ppmとした。放電によって生成されるNとOの原子数を求めるためには正確な電子エネルギー分布、放電体積、励起断面積等のパラメータが必要であるが、これらの正確な値の算出は現在のところ困難である。そのため100ショット時において計算値と実験値が一致する様にNとOの原子数を仮定した。その結果、パルスパワー放電1ショット(0.9 J)当たり、NO分子数の4.5×10⁻⁶%がNとOに、N₂分子数の4.5×10⁻⁶%がNとNに解離すると仮定すると100ショットにおける実験値と一致した。N₂とNOの初期値はそれぞれ2.69×10¹⁹ molecule/cm³と2.69×10¹⁵ molecule/cm³である。この場合、NOと比べてN₂の濃度が十分高いのでN₂の解離が支配的になる。NO_x除去に関与する化学反応式としては表1に示す6つの式を考え、これらをもとにして、レート方程式をたてると以下のようになる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{NO}]}{dt} &= -k_1[\text{NO}][\text{O}][\text{M}] - k_2[\text{NO}][\text{N}] + 2k_3[\text{N}][\text{NO}_2] + k_4[\text{O}][\text{NO}_2] \\ &\quad + k_5[\text{N}][\text{O}][\text{M}] \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= k_1[\text{NO}][\text{O}][\text{M}] - k_3[\text{N}][\text{NO}_2] - k_4[\text{O}][\text{NO}_2] \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= -k_1[\text{NO}][\text{O}][\text{M}] + k_4[\text{NO}][\text{N}] - k_4[\text{O}][\text{NO}_2] - k_5[\text{N}][\text{O}][\text{M}] \\ \frac{d[\text{N}_2]}{dt} &= k_2[\text{NO}][\text{N}] + k_6[\text{N}][\text{N}][\text{M}] \\ \frac{d[\text{N}]}{dt} &= -k_2[\text{NO}][\text{N}] - k_3[\text{N}][\text{NO}_2] - k_4[\text{N}][\text{O}][\text{M}] - 2k_6[\text{N}][\text{N}][\text{M}] \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= k_4[\text{O}][\text{NO}_2]\end{aligned}$$

ここで[]は各粒子数(密度)を示す。図11にレート方程式から求めた各ショット(50, 100, 200, 400)後におけるNO分子数の時間変化を示す。パルス放電前のNO分子の密度を初期値0とし、減少量を負の値で表している。従って、例えばショット数200のカーブは0 μsecでパ

表1 化学反応式に対するレート定数⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

Table 1. Rate constants of chemical reactions.

化学反応式	レート定数
NO+O+M→NO ₂ +M	k ₁ =6.3E-32b
NO+N→N ₂ +O	k ₂ =3.1E-11
N+NO ₂ →2NO	k ₃ =6.0E-13
O+NO ₂ →NO+O ₂	k ₄ =9.3E-12
N+O+M→NO+M	k ₅ =3.9E-32b
2N+M→N ₂ +M	k ₆ =3.9E-33b

単位: cm³/molecules·s⁻¹, b: (cm³/molecules)²·s⁻¹ (373K)

ルスパワー印加が終わり、その後化学反応によりNO分子数が時間と共に変化する様子を示している。ショット数の少ない50, 100の場合においては残存NO分子数が50 ppm以上と大きいため、パルス放電後急激に反応が起き、その後緩やかに濃度が変化している。しかし400ショットではNOの90%以上がすでに除去されて残存NO分子数が非常に少ないため、NO分子数の変化はほとんどない。

図12に先に述べたNO、NO_xの除去シミュレーション結果と図10の実験結果との比較を示す。実線と破線はNOとNO_xに対するシミュレーション結果を示す。実験結果とシミュレーション結果は良く一致し、このシミュレーションモデルがかなり妥当性を持つと考えられる。

図11 各ショット数におけるNO分子の時間的変化
Fig.11. Temporal changes of NO molecules on each shot.

図12 実験結果とシミュレーション結果の比較
Fig.12. Comparison of experimental results with simulated results

4. あとがき

誘導型パルスパワー電源を用いると、電圧のパルス幅が 100 ns と短いため一般の放電よりも高い電界を発生でき、この短パルス高電界が大気圧雰囲気において均一なストリーマ放電の生成を可能にした。ストリーマ放電中の電子エネルギーを検証するために分光計測を行った結果、通常の大気圧放電においては生成し難い 10 eV 程度以上の高エネルギー電子をストリーマ放電中に多く生成できることがわかった。そこで模擬ガス (NO+N₂) を用いて排気ガス処理を行ったところ、ほとんど NO₂ を生成することなく NO の 95% が N₂ と O₂ に変換された。またレート方程式を用いた化学反応過程のシミュレーションを行った結果、実験結果とほぼ一致した。今後は処理効率向上実現のために更なる高電圧化、短パルス化及び電極形状の最適化を行う予定である。また NO_x 除去を促進させるためにアンモニア等の添加物の選択等も考慮すべき課題である。計算機シミュレーションに関しては、各粒子の初期濃度の再検討、中性分子・原子のみではなくイオンを含む化学反応を考慮に入れて再度行う必要がある。

(平成 8 年 4 月 1 日受付, 平成 9 年 4 月 28 日再受付)

文献

- (1) Giorgio Dinelli, Luigu Civitano and Massimo Rea, "Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NO_x and SO_x from Flue Gas," IEEE Trans. Industry Application, vol. 26, no. 3, pp. 535-541, (1990)
- (2) Senichi Masuda and Hideyuki Nakao, "Control of NO_x Positive and Negative Pulsed Corona Discharge," IEEE Trans. Industry Application, vol. 26, no. 2, pp. 374-383, (1990)
- (3) 相馬憲一: 無声放電プラズマによる NO → NO₂ 反応, 電気学会プラズマ研究会資料, EP-94-67, pp. 21-28, (1994)
- (4) 東學, 藤井寛一: 放電プラズマを用いた自動車排ガス処理, 電気学会プラズマ研究会資料, EP-94-66, pp. 15-20, (1994)
- (5) 宮本秀志, 伊藤泰郎: 「NO_x の分解における放電重畳効果」電学論 A, 116 巻 8 号, pp. 678-683, (1996)
- (6) J. Sidney Clements, Akira Mizuno, Wright C. Finney RIGHT, and Robert H. Davis, "Combined Removal of SO₂, NO_x, and Fly Ash from Simulated Flue Gas Using Pulsed Streamer Corona," IEEE Trans. Industry Application, vol. 25, no. 1, pp. 62-69, (1989)
- (7) M. G. Grothas, R. K. Hutcherson, R. A. Korzekwa, and R. Roush, "Coaxial Pulsed Corona Reactor for Treatment of Hazardous Gases," Proc. of 9th IEEE Pulsed Power Conf., vol. 1, pp. 180-183, (1993)
- (8) 原雅則, 秋山秀典: 「高電圧パルスパワー工学」, 森北出版株式会社, (1991)
- (9) James C. Person and David O. Ham, "Removal of SO₂ and NO_x from Stack Gases by Electron Beam Irradiation," Radiat.

Phys. Chem., vol. 31, pp. 1-8, (1988)

- (10) R. P. Dahiya, S. K. Mishra, and A. Veeffkind, "Plasma Chemical Investigation for NO_x and SO_x Removal from Flue Gases," IEEE Trans. on Plasma Science, vol. 21, no. 3, pp. 346-348, (1989)
- (11) 金田輝男, 市川幸美, R. M. Hobson, J. S. Chang: 「電離気体の原子・分子過程」, 東京電機大学出版局, (1982)

川村 啓介 (正員) 昭和 45 年 5 月 19 日生。平成 5 年 3 月熊本大学工学部電気情報工学科卒業。平成 7 年 3 月同大学大学院工学研究科電気情報工学専攻卒業。現在、三菱重工業 (株) に勤務。

塚本 俊介 (正員) 昭和 29 年 7 月 3 日生。昭和 50 年 3 月有明工業高等専門学校電子工学科卒業。同年 4 月国鉄九州総局入社, 昭和 61 年有明工業高等専門学校文部技官, 平成 3 年 4 月同助手, 平成 5 年 4 月同講師, 現在に至る。

竹下 智洋 (正員) 昭和 46 年 6 月 2 日生。平成 6 年 3 月熊本大学工学部電気情報工学科卒業。平成 8 年 3 月同大学大学院工学研究科電気情報工学専攻卒業。現在、九州電力 (株) に勤務。

勝木 淳 (正員) 昭和 41 年 1 月 5 日生。平成 3 年 3 月熊本大学大学院修士課程修了。同年 4 月同大学工学部助手, 現在に至る。日本物理学会。

秋山 秀典 (正員) 昭和 26 年 4 月 2 日生。54 年 3 月名古屋大学大学院博士課程修了。同年 4 月同大学工学部助手, 60 年 4 月熊本大学工学部助教授, 平成 6 年 8 月同教授, 現在に至る。工学博士。日本物理学会, 日本レーザー学会, プラズマ・核融合学会, IEEE 会員。