誘電体バリア放電による NO_x 除去に及ぼすガス温度の影響*大垣 幸彦^{*1}, 斉藤 正浩^{*2}, 古畑 朋彦^{*2}, 新井 雅隆^{*3}Effect of Gas Temperature on NO_x Removal by Using Dielectric Barrier DischargeYukihiko OHGAKI^{*1}, Masahiro SAITO, Tomohiko FURUHATA and Masataka ARAI^{*1}Department of Mechanical System Engineering, Gunma University
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma, 376-8515, Japan

Effect of gas temperature on NO_x removal by using dielectric barrier discharge (DBD) was investigated experimentally. NO/O₂/N₂ system was used as the test gas. The initial NO concentration was set as 100ppm. The experiment was conducted under two conditions with and without oxygen. The gas temperature was changed in a range of $T_g=20^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$. As the result, in the case of NO removal in nitrogen atmosphere ($\text{O}_2=0\%$), NO was mainly reduced by N radical and several ppm of NO₂ and N₂O were produced. NO_x removal efficiency at $T_g=20^{\circ}\text{C}$ (room temperature) was slightly higher than that at $T_g=60\sim 260^{\circ}\text{C}$. On the other hand, in the case of NO_x removal in oxidative atmosphere ($\text{O}_2=10\%$), NO was mainly oxidized by O₃ and reduced by N radical at $T_g=20^{\circ}\text{C}$. At higher gas temperature conditions ($T_g=60\sim 260^{\circ}\text{C}$), NO_x concentration exceeded the initial NO concentration of 100ppm. The oxidation of NO with O₃ was controlled because the amount of O₃ was decreased due to the thermal decomposition of O₃. Also, NO, NO₂ and N₂O were produced by corona discharge in oxidative atmosphere. Thus, it was considered that the increase of NO_x in high temperature condition was caused by the thermal decomposition of O₃ and the formation of NO, NO₂ and N₂O.

Key Words : NO_x, NO_x Removal, Dielectric Barrier Discharge, Gas Temperature, Ozone

1. 緒 言

自動車, 発電機, 船舶などに使用されるディーゼルエンジンから排出される NO_x と PM が環境汚染の原因物質として問題になっている. そのため, 環境汚染物質の規制が世界規模で強化されており, 今後のさらに厳しい規制に対応するためには排出ガスの浄化技術がより重要となる. ディーゼル車での NO_x 除去では, 尿素 SCR や NO_x 吸蔵還元触媒を用いて低減する方法が実用化されている. しかし, 低速または低負運転時では排ガス温度が低く触媒が活性温度に届かないため NO_x 除去が困難になる⁽¹⁾. そこで, 低温時にも確実に作動する NO_x 除去法として, 直流コロナ放電, パルスコロナ放電, 誘電体バリア放電(無声放電), 沿面放電のような電子温度のみが高い低温非平衡プラズマを利用した NO_x 除去法が研究されてきた^{(2)~(8)}.

Blajan ら⁽⁹⁾は, 放電電圧が約 1 kV で比較的 low, かつ放電ギャップが極めて小さい($\sim 10\mu\text{m}$) 場合のマイクロプラズマを NO_x 除去に適用し, ガス温度($25^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$)の影響を調べた. その結果, 酸素を含まないガスの場合はガス温度の上昇とともに NO_x 除去率は増加し, NO_x 除去に対するエネルギー効率は高温になるほど低くなった. また, ガス中に酸素が存在するときの NO_x 除去率はガス温度が高くなるとオゾンが熱分解して NO が NO₂ に酸化される割合が減少すると報告している. 新川ら⁽¹⁰⁾は, 放電空間内のガス滞留時間に着目して無声放電による NO 除去を行い, 最適なガス滞留時間が存在するとしている. この理由として, 滞留時間が短いときは電子衝突を受ける酸素分子の量が少なく, NO を酸化する O ラジカルや O₃ の生成効率が悪くなるため NO 除去効率が低くなり, 滞留時間が長すぎると NO の酸化により生成したが NO₂ が O ラジカルと反応して NO に戻り NO 除去効率

* 原稿受付 2012 年 7 月 24 日

^{*1} 群馬大学大学院工学研究科 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)^{*2} 正員, 群馬大学大学院工学研究科^{*3} 正員, フェロー, 群馬大学大学院工学研究科

E-mail: arai@gunma-u.ac.jp

が低下すると報告している。Ravi ら⁽¹¹⁾は、NO/O₂/N₂の混合ガスに H₂O が存在する場合と存在しない場合において、ガス温度を 23℃～200℃に変化させて誘電体バリア放電による NO 除去特性を調べた。その結果、H₂O の有無に関わらずガス温度が高くなると NO 除去率が低下した。これは、高温になるにつれて NO と O ラジカルによる NO₂の酸化反応の低下、高温時における O₃生成の抑制によると述べている。山本ら⁽¹²⁾は、BaTiO₃の球形パレットを充填した誘電体バリア放電プラズマリアクタを使用し、ディーゼルエンジン排ガスの NOx 除去に及ぼす排ガス温度や湿度の影響を調べた。排ガス温度の影響について 22℃と 75℃の場合での NO 除去率を比較した結果、75℃における除去率が 22℃の場合よりも 20%低下した。これは、排ガス温度の上昇によるリアクタ内を通過するガスの体積流量が増加し、滞留時間が減少したためであると報告している。

筆者ら⁽¹³⁾は、今までに模擬排ガスを用いた直流コロナ放電による NOx 除去に関する研究を行ってきた。その中で、NOx 除去特性に及ぼす共存ガスの影響を調べた結果、O₂の存在が NOx 除去に対して大きな影響を及ぼす重要な因子であることがわかった。本研究では、直流コロナ放電に比べて電極間に誘電体が介在しているためスパーク放電が発生しにくい誘電体バリア放電を利用し、NOx 除去特性に及ぼすガス温度の影響を調べた。反応管内のガス温度を 20℃(常温)から 260℃の範囲で変化させて、NO/O₂/N₂系の混合ガスを用いて酸素の有無の条件における放電処理を行った。特に、酸素が存在する場合には放電により生成される O₃が NO の酸化反応に大きく関与することから、ガス温度の違いによる O₃の生成量と NOx 除去特性の関係について調べ、ガス温度が常温および高温時における NOx 除去の反応メカニズムについて考察した。

2. 実験装置および方法

本研究で使用した実験装置の概略を図 1 に示す。本装置はガス供給部、電源、バリア放電部およびガスサンプリング部から構成されている。試料ガスとして NO/O₂/N₂系の混合ガスを用い、NO の初期濃度は 100ppm 一定とした。それぞれのガスは、フローメータにより流量を調整した後、Mixing chamber で混合される。混合ガスはヒータ 1 (定格 200V, 1.5kW) で予め加熱されて反応管内に導かれる。反応管は透明石英ガラス管 (外径 13mm, 内径 9mm, 長さ 600mm) であり、反応管内のガス温度は反応管の長さ方向全体にわたって巻かれたヒータ 2 (定格 200V, 1.5kW) の印加電圧を調整することで変化した。酸素が存在しない場合 (O₂=0%) および酸素が存在する場合 (O₂=10%) について、混合ガス流量 $Q = 1.0 \text{ L/min}$ で一定として、ガス温度を $T_g = 20^\circ\text{C}$, 60°C , 150°C , 260°C の 4 条件に変化させて NOx 除去特性を調べた。バリア放電部では、誘電体としての石英ガラス管を介し電極間に交流高

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

電圧を印加してコロナ放電を発生させ、NO_x 除去に必要な N ラジカルや O ラジカルなどの活性種を生成する。中心電極および反応管の支持は、高絶縁性かつ耐熱性のテフロン栓を反応管両端に設置して行った。中心電極にはステンレス棒(SUS304, 直径 $d_c=2.0\text{mm}$)、外周(接地)電極にはアルミ箔を反応管外周に巻き付けたものを使用した。反応管内でのバリア放電部の有効長さは約 500mm である。商用電源(50Hz)の電圧をネオントランス(レシップ社, 100-A-15UHCS)で昇圧した交流電圧(最大 13.5kV)を電極間に印加した。ネオントランスの昇圧比は 1:150 である。電圧と電流はデジタルマルチメータ(SANWA, CD771)を用いて測定した。放電処理後のガスは、サンプリングバッグ(TEDLAR BAG, 20L)に採取し、FT-IR エンジン排ガス測定装置(HORIBA, MEXA-4000FT)で分析した。本装置で分析される窒素酸化物は NO, NO₂, N₂O であり、これらの濃度の総和を NO_x (=NO+NO₂+N₂O)とした。また、放電により生成される O₃ の濃度はガス検知管(GASTEC, 18M)を用いて測定した。

放電中における反応管内のガス温度の計測は困難であるので、放電のための電圧を印加せずに試料ガスのみを流したときのヒータ電圧とガス温度の関係を調べた。反応管入口から 70mm 内側でのガス温度(T_1)および反応管出口から 70mm 内側でのガス温度(T_2)をクロメル・アルメル(K 型)シース熱電対を装備したサクシオンパイロメーターを用いて計測した。ヒータ 1 の電圧はすべての条件において $E_{h1}=50\text{V}$ 一定とし、ヒータ 2 の電圧を $E_{h2}=20, 40, 60\text{V}$ に設定した場合の反応管内ガス温度の履歴を図 2 に示す。その結果、各設定電圧において、ガス温度は時間とともに上昇し約 1 時間でほぼ一定温度になった。反応管内のガス温度 T_1 と T_2 は 10~20°C の温度差が生じるので、本実験では一定温度になった後の T_1 と T_2 の平均値を代表温度として採用し、 $T_g=20^\circ\text{C}$ (常温), 60°C ($E_{h2}=20\text{V}$), 150°C ($E_{h2}=40\text{V}$), 260°C ($E_{h2}=60\text{V}$) における NO_x 除去特性を調べた。

Fig. 2 Gas temperature histories with elapsed time when heater voltage E_{h2} was changed

3. 実験結果および考察

3・1 電圧－電流特性

ガス温度を変化させた場合の電圧－電流特性を図 3 に示す。図 3(a) は酸素が存在しない NO+N₂ の場合である。 $T_g=20^\circ\text{C}$ の条件では印加電圧 $E=7.5\text{kV}$ から電流が急上昇し始め、これがコロナ放電開始電圧である。ガス温度の上昇に伴って放電開始電圧は低電圧側にシフトし、 $T_g=260^\circ\text{C}$ の場合では $E=5\text{kV}$ となった。また、放電開始電圧を超えるとすべての温度条件において印加電圧の増加とともに電流は一定割合で上昇した。一方、図 3(b) は酸素が存在する NO+O₂+N₂ の場合であり、放電開始電圧は(a)と同様にガス温度の上昇に伴って低電圧側にシフトし、 $T_g=20^\circ\text{C}$ では $E=6.8\text{kV}$, $T_g=260^\circ\text{C}$ では $E=4\text{kV}$ となった。以上の結果より、(a), (b) いずれの場合においても、ガス温度が高くなるほど電流値が高くなる。これは、本実験では誘電体として石英ガラス管を使用しており、ガラスは温度が高いほど導電率(電気伝導度)が高くなるためである⁽¹⁴⁾。また、(a) より (b) の方が同一印加電圧で比べると電流が低くなるのは、O₂ は N₂ に比べて誘電率が高いためと考えられる⁽¹⁵⁾。

Fig. 3 Voltage-current characteristics

3・2 酸素が存在しない場合(窒素雰囲気)におけるNO_x除去特性

酸素が存在しない $\text{NO} + \text{N}_2$ における NO_x 除去特性の一例を図4に示す。(a)は $T_g = 20^\circ\text{C}$, (b)は $T_g = 260^\circ\text{C}$ の場合である。図の縦軸はガス濃度、横軸は印加電圧である。横軸の[0]は検出感度 $10 \mu\text{A}$ と 10mV におけるコロナ放電開始点であり、電圧と電流の仮想ゼロ点とした。 $T_g = 20^\circ\text{C}$ の場合では、印加電圧の上昇に伴い NO が減少していき、 NO_x 全体としても $E = 12 \text{ kV}$ で 0 ppm となり完全に除去されることがわかる。一方、 $T_g = 260^\circ\text{C}$ の場合でも $T_g = 20^\circ\text{C}$ の場合と同様に NO が減少するが、 NO_x 全体では $E = 12 \text{ kV}$ で 14 ppm 残存していた。また、いずれのガス温度においても NO_2 や N_2O の生成は極めて少なく、 NO_x 除去特性は NO の除去そのものに近くなることがわかる。

Fig. 4 NO_x removal characteristics of $\text{NO} + \text{N}_2$

図4の結果を横軸に電流としてプロットしたものを図5に示す。 $T_g=20^\circ\text{C}$, $T_g=260^\circ\text{C}$ いずれの条件でも $I=0.4\text{mA}$ 付近まではNOの減少傾向は同じであった。しかし、 $I=0.4\text{mA}$ 以上では $T_g=20^\circ\text{C}$ の場合より $T_g=260^\circ\text{C}$ の方がNO濃度の減少割合が緩慢となり、同一のNO濃度減少を得るためには $T_g=260^\circ\text{C}$ の方が $T_g=20^\circ\text{C}$ より約1.5倍高い電流を要することになる。これは $T_g=20^\circ\text{C}$ の場合ではNOがNラジカルによって N_2 とOラジカルに分解される反応が進むが、 $T_g=260^\circ\text{C}$ の場合ではNOの還元反応が進み難くNOの減少量が低下したためと考えられる。

Fig. 5 Comparison of NO_x removal characteristics of $\text{NO}+\text{N}_2$ ($T_g=20^\circ\text{C}$, 260°C)

3・3 酸素が存在する場合における NO_x 除去特性

3・3・1 ガス温度が常温の場合 ($T_g=20^\circ\text{C}$)

O_2 を10%添加した $\text{NO}+\text{O}_2+\text{N}_2$ において、 $T_g=20^\circ\text{C}$ の場合の NO_x 除去特性を図6に示す。図より、 O_2 が存在すると放電により生成されたOラジカルが O_2 と反応して O_3 を生成する。さらに O_3 やOラジカル、Nラジカルにより NO_2 や N_2O が生成されるので、 NO_x 除去特性はNOのみでなく NO_2 や N_2O などの濃度によっても大きく変化するようになる。NOは $E=6\text{kV}$ から急激に減少する。この減少に伴って NO_2 が生成され、 $E=7\text{kV}$ で最大となった後減少した。このようにNOの減少と NO_2 の増加が同時に起こることから、放電によるOラジカルが O_3 を生成し、 $E=6\text{kV}$ 付近から O_3 によるNOの NO_2 への酸化反応が進行し、 $E=7\text{kV}$ 以上になるとNOの酸化に必要な O_3 量を超えた余剰の O_3 が生成されているため急激な O_3 濃度の増加となったと考えられる。また、 N_2O は $E=7\text{kV}$ か

Fig. 6 NO_x removal characteristics ($\text{NO}+\text{O}_2+\text{N}_2$, $T_g=20^\circ\text{C}$)

Fig. 7 NO_x removal characteristics ($\text{NO}+\text{O}_2+\text{N}_2$, $T_g=20^\circ\text{C}$)

ら生成され始め、 $E=14\text{kV}$ で約 35ppm となった。NO_x 濃度は $E=9\text{kV}$ で最も低下し、印加電圧をさらに上昇していくと N₂O の生成により NO_x は増加していく。また、NO₂ が $E=7\text{kV}$ 以上で減少しているが、これは NO₂ が O₃ と反応して N₂O₅ になるのではないかと考えられるが、N₂O₅ は本実験で使用した排ガス分析装置では測定できなかった。

図 6 の横軸を電流として整理した結果を図 7 に示す。NO_x は $I=0.4\text{mA}$ 付近で最も低い値となるが、 $I=0.4\text{mA}$ より高くしていくと NO_x は増加傾向を示すようになる。これは $I=0.4\text{mA}$ 以上になると放電で生成された N ラジカルにより NO₂ の一部が還元され N₂O が生成されるためと考えられる。

このように、酸素が存在する場合には、コロナ放電を強くしすぎると NO₂ や N₂O などが増加し、NO_x 全体の濃度を増加させる結果となった。 $I=0.4\text{mA}$ 以上で NO_x が増加する原因を調べるために、初期 NO を含まない O₂+N₂ を放電処理した場合の NO, NO₂, N₂O などの濃度を測定した結果を図 8 に示す。O₂+N₂ の場合、放電により N ラジカル、O ラジカル、O₃ が生成されるが、これらによって NO や NO₂ はほとんど生成されない。しかし、 $I=0.4\text{mA}$ 以上で $20\sim40\text{ppm}$ の N₂O 生成がみられた。神原ら⁽¹⁶⁾ は、O₂/N₂ 系で O₂ 濃度を $0\sim15\%$ に変化させてプラズマによる N₂O 生成挙動を調べた結果、O₂ 濃度の増加とともに N₂O 濃度が増加し、N₂ と O ラジカルが反応して N₂O が生成されることを確認した。このことより、本実験における N₂O の生成は、O₂ と N₂ の共存による N₂ と O ラジカル反応に起因すると考えられる。

Fig. 8 NO_x formation by discharging of O₂+N₂ at $T_g=20^\circ\text{C}$

3・3・2 ガス温度を上昇させた場合 ($T_g=60, 150, 260^\circ\text{C}$)

次に、ガス温度を上昇させた場合における NO_x 除去特性を図 9 に示す。(a) $T_g=60^\circ\text{C}$, (b) $T_g=150^\circ\text{C}$, (c) $T_g=260^\circ\text{C}$ の場合である。(a) $T_g=60^\circ\text{C}$ において、NO は $E=5\text{kV}$ 付近から減少するが、 $E=7\text{kV}$ 以上に印加電圧を高めても $20\sim30\text{ppm}$ 程度残存している。NO₂ の急激な増加は常温の場合(図 6)と同様であるが、常温で見られたようなその後の減少は起こらず $70\sim80\text{ppm}$ でほぼ一定となった。また、O₃ 濃度についても常温のような $E=7\text{kV}$ 以上でも急激に増加せず、 $E=6\text{kV}$ 以上において約 30ppm で一定になった。これは、 $E=6\text{kV}$ 以上で O₃ 濃度が約 30ppm で一定値となることから、Blajan ら⁽⁹⁾や Ravi ら⁽¹¹⁾が述べているようにガス温度が高くなると O₃ が熱分解してしまうために残存する O₃ 量が減少し、NO の酸化反応が抑制されるためと考えられる。N₂O の生成は常温に比べて若干低くなった。NO_x 全体では、 $E=6\text{kV}$ でわずかな減少がみられるが、それ以上では印加電圧の上昇とともに NO_x 濃度は NO の初期濃度である 100ppm より高い値となった。

(b) $T_g=150^\circ\text{C}$ の場合は、 $T_g=60^\circ\text{C}$ に比較して $E=5\text{kV}$ 以上で NO の減少量がより少なく、かつ NO₂ の生成量がより少なくなっていることから、O ラジカルや O₃ による NO の酸化反応がさらに抑制されたと考えられる。また、残存する O₃ 量も $20\sim30\text{ppm}$ と低く、NO₂ と O₃ の酸化反応も進行しにくくなり、結果として NO_x 全体としても $T_g=60^\circ\text{C}$ の場合よりさらに増加した。

(c) $T_g=260^\circ\text{C}$ では、 $E=4\sim 5\text{kV}$ 付近で NO の減少と NO_2 の増加が認められるが、その後は印加電圧の上昇とともに NO, NO_2 とも濃度が緩やかに増加していった。 $E=6\text{kV}$ 付近での NO 濃度は $T_g=60^\circ\text{C}$, 150°C の場合よりも高く、 NO_2 や N_2O の濃度は $T_g=60^\circ\text{C}$, 150°C の場合より低くなった。 NO_x 濃度は $E=4\text{kV}$ 以上において印加電圧の上昇とともに増加し、 $E=13.5\text{kV}$ で 170ppm となり、すべてのガス温度条件の中で最高値を示した。 O_3 に関しては、 $T_g=60^\circ\text{C}$, 150°C , 260°C において約 30ppm で同程度であった。

Fig. 9 NO_x removal characteristics of NO+O₂+N₂

以上の結果より、酸素の有無および各ガス温度条件における NO_x 除去特性の観点から、NO_x 濃度を縦軸に、横軸を印加電圧 (図 10) および電流 (図 11) とした場合の結果を示す。図 10 において、酸素が存在しない NO+N₂ の場合、各温度条件での NO_x 除去特性は基本的には同じであるが、 $T_g=20^\circ\text{C}$ のときに最も NO_x の低下が顕著であった。これに対して、酸素が存在する NO+O₂+N₂ の場合では、 $T_g=60^\circ\text{C}$, 150°C , 260°C いずれにおいても NO_x 濃度は NO の初期濃度である 100ppm より高くなった。つまり、放電処理によって NO_x が初期濃度以上に生成されているということになる。 $T_g=20^\circ\text{C}$ の場合、 $E=7\sim 9\text{kV}$ の範囲で一旦 NO_x の減少がみられたが、 $E=9\text{kV}$ 以上では $T_g=60^\circ\text{C}\sim 260^\circ\text{C}$ の場合と同様に増加傾向を示した。

同様に、電流で整理した図 11 より、ガス温度や酸素の有無に関わらず同一の電流値である $I=0.2\text{mA}$ 付近から NO_x 濃度の変化が起った。すなわち、この電流値を超えるとコロナ放電が強まり種々の反応が進行するものと考えられる。NO+N₂ の場合では、電流の上昇とともに NO_x は減少し、またその傾向はガス温度が低いほど著しい。

Fig. 10 Comparison of NO_x removal characteristics
(NO+N₂ and NO+O₂+N₂)

Fig. 11 Comparison of NO_x removal characteristics
(NO+N₂ and NO+O₂+N₂)

一方, NO+O₂+N₂においては, $T_g=60\sim 260^\circ\text{C}$ で NO_xは電流の上昇とともに増加して 100ppm を上回った. $T_g=20^\circ\text{C}$ の場合では $I=0.4\text{mA}$ までは NO_x が急激に減少した後, $I=0.4\text{mA}$ 以上では電流とともに増加傾向を示した.

図 12 は図 9 ($T_g=260^\circ\text{C}$ における NO_x 除去特性)の横軸を電流に書き直したものである. $I=0.2\text{mA}$ 付近で NO は減少し, NO₂ と O₃ 濃度は増加する. その後は電流の上昇とともに NO, NO₂とも濃度が緩やかに増加する傾向を示した. そこで, 図 13 に $T_g=260^\circ\text{C}$ で初期 NO を含まない O₂+N₂を放電処理したときの NO_x の生成挙動の結果を示す. $I=0.2\text{mA}$ から NO₂が生成されるが, これは O₂と N ラジカルの反応で生成した NO が O₃と反応して NO₂を生成したものと考えられる. また, 電流の上昇とともに NO の生成量も増加するが, $T_g=260^\circ\text{C}$ では O₃濃度が低いいため NO の酸化反応が抑制されて $I=0.5\text{mA}$ 付近から余剰の NO が現れてくると考えられる. このことから, 初期の NO を含まない O₂+N₂の放電によっても NO_x が生成されることがわかった.

Fig. 12 NO_x removal characteristics
(NO+O₂+N₂, $T_g=260^\circ\text{C}$)

Fig. 13 NO_x formation by discharging of O₂+N₂ at $T_g=260^\circ\text{C}$

3・4 O₃の生成量の違いによる NO₂と N₂Oの生成特性

酸素の存在下においては放電により O₃が生成されるので, ガス温度を変化させた場合の O₃濃度が NO₂や N₂Oの生成にどのように影響するかを調べた結果を図 14 と図 15 に示す. 図 14 より, 放電で生成された O₃の濃度が

高い $T_g=20^\circ\text{C}$ の場合では, NO と O_3 の酸化反応によって NO_2 が $I=0.2\text{mA}$ 付近で 80ppm 程度生成されるが $I=0.3\sim 0.4\text{mA}$ で数 ppm まで急激に減少した. これに対して, $T_g=60^\circ\text{C}\sim 260^\circ\text{C}$ において O_3 は $I=0.1\text{mA}$ 付近から生成され, さらに電流を高くしても $20\sim 30\text{ppm}$ でほぼ一定であった. $T_g=60^\circ\text{C}$ の場合では $I=0.2\text{mA}$ 以上になると NO_2 が生成されるが, 電流が上昇しても NO_2 濃度は 75ppm 程度でほぼ一定であった. さらにガス温度を $T_g=150^\circ\text{C}$, 260°C と高くするにつれて NO_2 濃度が低くなり 50ppm 程度であった. 図 15 より, N_2O の生成量は $T_g=20^\circ\text{C}$ のとき $20\sim 35\text{ppm}$ 生成され, ガス温度の上昇につれて減少して $T_g=260^\circ\text{C}$ では $5\sim 10\text{ppm}$ であった.

Fig. 14 Relation between NO_2 formation and O_3 concentration Fig. 15 Relation between N_2O formation and O_3 concentration

3・5 ガス温度の違いによる NO_x 除去の反応メカニズム

ここでは, $T_g=20^\circ\text{C}$ (常温) および $T_g=260^\circ\text{C}$ の条件において, 酸素の有無における NO_x 除去の反応メカニズムを考察する. まず, $T_g=20^\circ\text{C}$, $\text{NO}+\text{N}_2$ の場合は, 放電により N_2 が解離して式(1)のように N ラジカルを生成し, 式(2)による NO の還元が NO_x 除去の主反応となる. この場合の NO_2 や N_2O の生成量は数 ppm で微量であるので, NO_x 除去特性は NO の除去特性に相当する.

$T_g=20^\circ\text{C}$, $\text{NO}+\text{O}_2+\text{N}_2$ の場合では, 酸素が存在するので放電により式(3), 式(4)のように O_3 も生成される. 式(5)により, NO は O_3 との酸化反応によって NO_2 になる. 印加電圧が高くなると NO_2 は式(7)や式(8)により N_2O や N_2O_5 になると考えられる. その結果, 図 7 に示すように NO_x 濃度は $I=0.4\text{mA}$ で 25ppm まで減少するが, $I=1.5\text{mA}$ では 50ppm まで増加している.

一方、 $T_g=260^\circ\text{C}$ 、 $\text{NO}+\text{N}_2$ の場合は、 $T_g=20^\circ\text{C}$ の場合と同様な NO_x 除去特性となることから、式(2)の N ラジカルによる NO の還元が NO_x 除去の主反応である。また、 $T_g=260^\circ\text{C}$ 、 $\text{NO}+\text{O}_2+\text{N}_2$ の場合では、図 12 に示すように $I=0.2\text{mA}$ までは $T_g=20^\circ\text{C}$ と同様に式(1)と式(3)で N ラジカルや O ラジカルが生成され、式(5)を主反応として N O の減少と NO₂ の増加が同時に起こる。しかし、 $T_g=260^\circ\text{C}$ では O₃ が熱分解⁽¹⁷⁾してしまうために O₃ 量は 30ppm で $T_g=20^\circ\text{C}$ に比べてかなり低いことから、式(5)の O₃ による NO の酸化反応が抑制され NO の減少割合が低下する。さらに電流の上昇により NO₂ や N₂O の生成により NO_x 濃度が 100ppm を超える結果になったと考えられる。

4. 結 論

誘電体バリア放電による NO_x 除去に関して、酸素の有無の条件におけるガス温度の影響を調べた結果、以下の知見を得た。

1. 酸素が存在しない $\text{NO}+\text{N}_2$ で放電処理した場合、 $T_g=20^\circ\text{C}$ (常温) と $T_g=260^\circ\text{C}$ では、 $I=0.4\text{mA}$ までは NO_x 除去特性は同様の傾向を示した。 $I=0.4\text{mA}$ 以上においては、 $T_g=260^\circ\text{C}$ の条件では N ラジカルによる NO の還元反応が進み難くなり NO_x 除去率は $T_g=20^\circ\text{C}$ の場合より低くなった。
2. 酸素が存在する $\text{NO}+\text{O}_2+\text{N}_2$ の場合は、 $T_g=20^\circ\text{C}$ では NO_x 濃度は $E=9\text{kV}$ で最も低下し、印加電圧をさらに上昇していくと N₂O の生成により NO_x は増加した。
3. 酸素が存在する場合には、 $T_g=20^\circ\text{C}$ 、 60°C 、 150°C 、 260°C とガス温度の上昇に伴って NO_x は減少せず、逆に増加の傾向が強くなった。これは、 $T_g=20^\circ\text{C}$ では放電により生成される O₃ は 100ppm 以上の高濃度になるので NO_x は減少するが、ガス温度が高くなると生成された O₃ が熱分解して残存する O₃ 量が 30ppm 程度にまで低下したために O₃ による NO の酸化が抑制される。また、酸素の存在下では放電によって NO₂ や N₂O が生成されるので NO_x 全体としては増加の傾向となったと考えられる。

文 献

- (1) 村田豊, 徳井貞二, 渡辺聡一郎, 竹下清人, 大聖泰弘, 鈴木央一, 石井素, “尿素 SCR システムの NO_x 浄化率向上に関する研究 (第 1 報) —NH₃ 吸着量制御のコンセプトと過渡運転への適用—”, 自動車技術会論文集, Vol. 39, No. 5, (2008), pp. 27-32.
- (2) Koga, H., Saito, M., and Arai, M., “NO Removal from Exhaust Gas in a Corona Discharge Field”, *JSAE Review*, Vol. 27, No. 1 (2006), pp. 61-67.
- (3) 後藤直彦, 工藤聡, 大山聖一, 本山英器, “非平衡プラズマによる NO 分解特性”, 静電気学会誌, Vol. 24, No. 5 (2000), pp. 256-261.
- (4) Yu, Q., Yang, H., Zeng, K., Zhang, Z., and Yu, G., “Simultaneous removal of NO and SO₂ from dry gas stream using non-thermal plasma”, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 19 (2007), pp. 1393-1397.
- (5) 吉田恵一郎, 大久保雅章, 黒木智之, 山本俊昭, “窒素排熱プラズマを用いた NO_x 還元と吸着剤の再生”, 静電気学会誌, Vol. 30, No. 6 (2006), pp. 284-290.

- (6) Malik, M.A., Kolb, J.F., Sun, Y., and Schoenbach, K.H., “Comparative study of NO removal in surface-plasma and volume-plasma reactors based on pulsed corona discharges”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 197 (2011), pp. 220-228.
 - (7) Yamamoto, K., Kawamura, K., Yukimura, K., Kambara, S., Moritomi, H., and Yamashita, T., “Oxygen effect of high concentration NO removal using an intermittent DBD”, *Vacuum*, Vol. 73 (2004), pp. 583-588.
 - (8) Mok, Y.S., Lee, H.J., Dors, M., and Mizeraczyk, J., “Improvement in selective catalytic reduction of nitrogen oxides by using dielectric barrier discharge”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 110 (2005), pp. 79-85.
 - (9) Blajan, M., Kanamori, M., Mimura, H., and Shimizu, K., “Study of NO_x Removal Processes by Microplasma Generation”, *Journal of Institute of Electrostatics of Japan*, Vol. 33, No. 1 (2009), pp. 8-13.
 - (10) Shinkawa, T., Shimazaki, J., Sano, K., and Yoshioka, Y., “Factors affecting the NO removal efficiency in the NO removal method by silent discharge”, *The Institute of Electrical Engineers of Japan*, Vol. 122-A, No. 9 (2002), pp. 832-839.
 - (11) Ravi, V., Mok, Y.S., Rajanikanth, B.S., and Kang, H.C., “Temperature effect on hydrocarbon-enhanced nitric oxide conversion using a dielectric barrier discharge reactor”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 81 (2003), pp. 187-199.
 - (12) 山本俊昭, 大久保雅章, 宮下高幸, 北浦浩一, “非平衡プラズマと化学反応プロセスを併用したディーゼルエンジン排気ガス中の NO_x の除去”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 67, No. 663 (2001), pp. 2891-2897.
 - (13) 古賀大庸, 吉永摂理, 斉藤正浩, 新井雅隆, “コロナ放電による NO 除去に及ぼす共存ガスの影響”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 71, No. 709 (2005), pp. 2352-2359.
 - (14) 辰巳砂昌弘, “ガラスの電気的性質”, *NEW GLASS*, Vol. 23, No. 2 (2008), pp. 46-53.
 - (15) 日本機械学会編, 技術資料 流体の熱物性値表, (1986), p. 9, 日本機械学会.
 - (16) 神原信志, 奥田智紀, 岩田豊広, 佐々木統一郎, 隈部和弘, 守富寛, “大気圧非平衡プラズマによる N₂O 分解特性”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 78, No. 789 (2012), pp. 1034-1037.
 - (17) 曾根興三, 酸化と還元, (1978), pp. 36-37, 培風館.
-