窒素プラズマによる燃焼排ガス中の窒素酸化物除去に関する研究*

(第1報, 窒素酸化物除去の可能性とプラズマ特性)

森 棟 隆 昭^{*1}, 江 尻 祐 二^{*2}

Removal of NO_x Contained in Combustion Exhaust Gas by N₂ Plasma Injection

(1st Report, NO_x Destruction by N Atoms and Characteristics of Plasma Flow)

Takaaki MORIMUNE and Yuhji EJIRI

The purpose of the present study is to investigate the possibility of the use of the N₂ plasma De NO_x process for combustion exhaust gas. Removal characteristics of nitrogen monoxide are studied under the Zeldovich mechanism and calculated by the use of the computer program for chemical equilibrium theory. The temperature and velocity distributions of plasma wake were measured along the jet axis. The contamination of plasma flow due to the erosion of the electrodes was observed by plasma spectroscopy. Optimum flow rates of plasma N₂ gas and simulated exhaust gas are determined after consideration of stable plasma operation and the formation of N atoms in plasma.

Key Words: Combustion Exhaust Gas, Pollution, NO_x Destruction, N₂ Plasma Flow, DeNO_x Process, N Atom, Plasma Spectroscopy, Emission Intensity

1. ま え が き

プラズマ中で生成した活性化学種を用いて, 燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)など有害成分を除去する方法を検討することを目的として, これまで著者らはアルゴンプラズマ流中の活性化学種の生成・分布特性⁽¹⁾や, 模擬排ガス中の有害成分除去の可能性⁽²⁾について考察してきた。プラズマによるNO_xの減少については, 従来, Behbahaniら⁽³⁾がプラズマジェットを用いて(N₂+NO)ガス中の一酸化窒素(NO)除去特性を研究しており, プラズマ中の高温の窒素原子の熱塊の存在によってNOが除去されるとしている。しかし, 排ガス中のO₂, CO₂, H₂OなどがNO除去性能に及ぼす影響については検討されておらず, 燃焼装置からの排出ガスにはこれらの成分が相当量含まれていることを考慮すると, 実排ガスに対応するにはこれらの影響を明らかにする必要があると考えられる。

本研究では, プラズマを実排ガスに適用して窒素酸化物を除去する系の可能性を検討することを目的とし

ており, 本報告では, まずNO_x除去の可能性をゼルドビッチ機構の式を利用して検討し, つぎにアークプラズマジェネレータの安定作動特性や窒素プラズマの温度, 速度特性を求めた。また, プラズマ光の分光分析より電極物質のプラズマへの混入を調べて, 汚染の少ない入力条件を検討した。さらに, 窒素プラズマに空気を混合した場合のNO_x生成特性より, ジェネレータによる窒素原子など活性化学種の生成特性を検討してプラズマ窒素量を決定し, 排ガスを浄化する場合に最適な排ガス量を求めた。

2. 窒素プラズマの供給による窒素酸化物の除去

燃焼排ガスに含まれる窒素酸化物(NO, NO₂)の90%以上は一酸化窒素NOであるのでここではNOについて扱う。

窒素プラズマによって生成した活性窒素原子Nが処理排ガスに供給されると, 排ガス中のNO, O₂などと以下の拡大ゼルドビッチ反応が生じると考えられる。

式(1)~(3)における順反応速度定数を k_{1f} , k_{2f} ,

* 原稿受付 平成4年2月21日。

^{*1} 正員, 東京都立大学工学部。^{*2} 学生員, 東京都立大学大学院(●192-03 八王子市南大沢1-1)。

k_{3f} , 逆反応速度定数を k_{1b} , k_{2b} , k_{3b} とすると, NO の生成速度 $d[\text{NO}]/dt$ は次式で表される。ただし, $[\text{NO}]$ は NO 濃度, t は時間を表し, 窒素については準定常近似 ($d[\text{N}]/dt=0$) を用いている。

$$d[\text{NO}]/dt = \frac{k_{1b}[\text{N}_2][\text{O}](k_{2f}[\text{O}_2] + k_{3f}[\text{OH}]) - (k_{2b}[\text{O}] + k_{3b}[\text{H}])k_{1f}[\text{NO}]^2}{1/2(k_{1f}[\text{NO}] + k_{2f}[\text{O}_2] + k_{3f}[\text{OH}])} \quad (4)$$

Hilliard-Weinberg⁽⁴⁾は式(1), (2)の順反応のみを考慮して $[\text{NO}]$ の時間変化式(5)を求めている。

$$d[\text{NO}]/dt = [\text{N}](k_{2f}[\text{O}_2] - k_{1f}[\text{NO}]) \quad (5)$$

式(4)で, $d[\text{NO}]/dt=0$ とおき, 平衡濃度 $[\text{NO}]_{\text{eq}}$ を求める。

$$[\text{NO}]_{\text{eq}} = \left\{ \frac{k_{1b}[\text{N}_2][\text{O}](k_{2f}[\text{O}_2] + k_{3f}[\text{OH}])}{k_{1f}(k_{2b}[\text{O}] + k_{3b}[\text{H}])} \right\}^{1/2} \quad (6)$$

排ガス中の NO 濃度が式(6)より求めた $[\text{NO}]_{\text{eq}}$ より高い場合, 式(4)において, $d[\text{NO}]/dt < 0$ となり NO は時間の経過に伴って減少する。ここでは, プラズマにより生成した窒素原子を燃焼排ガスに与えて, 式(1)の順反応を促進させて NO を減少させることを考える。排ガス中に O_2 や H_2O が存在する場合は, 式(2), (3)の反応による NO の生成も考慮しなければならない。

例としてメタンを空気比 λ で燃焼した場合に, 式(6)中の $[\text{N}_2]$, $[\text{O}]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{OH}]$, $[\text{H}]$ に平衡濃度を用いて $[\text{NO}]_{\text{eq}}$ を求めた計算結果を図1中実線, 点線で示す。図1で示される線上の値より排ガス中の NO 濃度が高い場合, NO はその温度における平衡濃度 $[\text{NO}]_{\text{eq}}$ まで減少する可能性があることになる。また, 式(6)を用いれば, Hilliard-Weinberg ら⁽⁴⁾による式(5)から計算した値(図1中破線, 一点鎖線)よりさらに NO は減少する可能性がある。なお, 平衡濃度の計算にはプログラム STANJAN⁽⁵⁾ を用いた。

3. プラズマジェネレータの構造と特性

本研究で用いたプラズマジェネレータ(図2)は Ar プラズマ発生用のジェネレータ⁽¹⁾⁽²⁾を改良したものであり, 測定室に水冷の排気管を新たに取付けて使用した。プラズマの作動流体として流される窒素は電極部(タングステン-銅電極)に接線方向に流入してプラズマ化し, 窒素原子を発生させてノズル(直径 $d=2\phi$)よりジェットとして測定室に流入する。再結合により再び窒素分子となって, 排気管を通過してその後真空ポンプで屋外へ排気される。電極部, 排気管は保護のために水冷式としている。水冷部の出入口で温度測定した結果より電極や排気管の冷却熱量を求めて, それぞ

図1 NOの平衡濃度と除去可能なNO量

図2 プラズマジェネレータと熱電対付ピトー管

れを電力に換算した値 W_{EL} , W_{EX} を図3に示す。 W_{EL} , W_{EX} はプラズマの入力増加に対してほぼ一定であり、したがって、入力増加により冷却に消費される電力の比率は小さくなる。

アークプラズマの発生には直流電源を用いており、電力条件は0.3~2.1 kW (電流20~50 A, 電圧12~50 V), 窒素流量は10~30 L/min (15°C, 101.3 kPa) とした。プラズマ作動時の電流-電圧特性を図4に示すが、各電極間距離 (Le/d) に対してアーク放電特有の右下がりの垂下特性が見られる。プラズマジェットの発光状態を図5に示すが、電圧・電流の増加によりジェットの発光部が長く太くなって、再結合終了位置が後方へ移動することがわかる。

4. 窒素プラズマジェットの温度, 速度分布の測定

4.1 実験装置と測定法 窒素プラズマによる脱硝法を排ガスに適用する場合、反応温度や滞留時間を得るためには、排ガスを混合するプラズマジェットの後流部分の流れの特性を知っておく必要がある。本研究では図2中の高温熱電対付ピトー管を装置の観察窓部に取付けてプラズマの後流を計測し、ジェットのもつ温度, 速度を求めた。従来プラズマの簡易測定に水

冷式のピトー管を使用した例⁽⁶⁾はあるが、本装置のプラズマは噴出径が小さく、水冷ピトー管を用いるには寸法上問題があるので無冷却とした。測定はジェット後流の半径方向, 軸方向にピトー管・熱電対装置をトラバースして行った。なお、ピトー管の溶融を考慮して半径方向はジェット外縁から中心軸付近まで、軸方向は $l/d=9.15\sim 19.15$ の区間をトラバースした。高温熱電対には W-Re (JIS Z 8710, 0~3 000°C, 0.3 ϕ , 石英被膜付き) を用いている。ピトー管はなるべく細いほうがよいが、高温暴露による曲がり変形を考慮して外径2 ϕ の総圧管を用い、静圧は測定室壁面の値を用いた。

熱電対の出力値には測定室壁面のふく射の影響を考慮するため Kaskan 補正⁽⁷⁾ を加えている。これより窒素の温度, 密度を得てピトー管圧力より速度を計算した。なお、プラズマジェットに模擬排ガスを混合させた場合の温度分布については、NO_x 除去率とも関連させて次報⁽⁸⁾ の排ガス浄化実験の中で考察する。

4.2 実験結果と考察 プラズマジェットの温度, 速度成分の測定例を図6, 7に示すが、プラズマの入力電圧の高いほど電離度は大きくジェットの温度も高く速度は速くなっており、流れに沿って温度・速度は降下していく。ジェット後縁付近 ($l/d=9.15$) の最高温度, 速度は電圧50 V の場合, 2 000 K, 90 m/s, ジェットの後方になるほど温度, 速度は減少し, $l/d=19.15$ では40 V, 35 A の条件で最大でも1 100 K, 41 m/s であること, 図8の無次元速度分布は軸対称噴流に関するトルミーンの数値解⁽⁹⁾ と同傾向をもち、温度分布についても規則性が認められることなどがわかる。

5. プラズマ光の分光分析

反応槽の外側から荷電する高周波プラズマとは異なる

図3 ジェネレータの冷却熱バランス

図4 ジェネレータの電流電圧特性

図5 窒素プラズマジェット

り、直流プラズマは電極物質が励起してプラズマ中に混入し汚染する欠点がある。ここでは陽極銅ノズル、陰極タングステンからCu, Wが電離してプラズマ中に存在するか、どのような条件のときに多く混入されるかなどを分光分析により検討する。実験は図2(a)のジェネレータ観察窓を利用して、光ファイバによりプラズマ光を集光し、これをモノクロメータに導いて分光して、光電子増倍管、ペンレコーダを用いて、Cu, Wの強いスペクトル線の射出が予想される波長

280~430 nmの可視光領域の相対強度を測定した。図9に窒素、銅などのスペクトル線(N_2 , N_2^+ , Cu I)を検出した結果例を示す。電流条件を変えて実験した結果より、とくに銅については二つの強いスペクトル波長⁽¹⁰⁾に着目して整理して図10に示す。図10より、プラズマ入力30 Aの場合には、20 Aと比較して銅原子の混入がかなり見られることや、相対強度のピークは銅の第2, 第3電離電圧(28.1, 64.9 V)にほぼ対応することなどがわかる。この電圧部分避けてプラズマ作動することで、陽極銅ノズルの侵食を防ぎ、銅原子のプラズマへの混入を減らすことができると考えられる。なお、本実験ではタングステンのスペクトル線は観察できず、陰極の侵食もほとんど見られなかった。

図6 半径方向のプラズマ温度、速度分布($l/d=9.15$)

図7 温度、速度分布の流れ方向変化(40 V, 35 A)

図8 無次元温度、速度分布(b: 半値幅)

図9 プラズマ光のスペクトル相対強度分析例

図 10 銅原子の射出スペクトル強度

図 11 プラズマ N₂ 流量と生成 NO_x 量

6. 窒素原子の生成特性

NO を除去するにはなるべく多量の窒素原子を生成して、式(1)の順反応を進めることが重要である。窒素プラズマジェットに空気を供給すると式(1)の逆反応、式(2)の順反応によって NO が生成される。この場合、3 000 K 以下の低温度領域では反応速度定数⁽¹¹⁾は $k_{2f} \gg k_{1b}$ であり、N、O が同濃度ならば式(2)によってより多くの NO が生成されることになって、NO の生成量は N 原子の生成量に等しいと仮定できる。

ここではプラズマジェットに常温の空気(10~35 L/min)を供給して実験を行い、生成された NO_x の絶対量と窒素量、空気量、空気量の関係を図 11, 12 に示す。なお、NO_x は化学発光式の濃度計で測定しており、NO、NO₂ の分離測定によると、生成 NO_x の 95% 以上は NO であった。図 11 で N₂ が 12~14 L/min で NO_x 生成量は最大となり、これより計算した N 原子数は約 2×10^{21} 個/min となる。N₂ が 9 L/min 以下の斜線部ではプラズマは不安定である。図 12 では NO_x 生成量は空気 30 L/min 以上で一定値に近づき、窒素原子の生成量も一定と推定される。以上より次報の排ガス浄化の実験では、プラズマの作動窒素量を窒素原子の生成量が多く、同時に処理ガスの各流量域でプラズマ安定の得られる 13 L/min と設定し、処理ガス流量は余裕を見て 20 L/min とすることとした。

7. ま と め

本研究では、プラズマを用いて燃焼排ガス中の窒素酸化物を除去する系の可能性を検討することを目的としており、本報告では、窒素プラズマによる NO 除去の可能性を明確にし、さらに、プラズマの安定放電特性、熱流体特性、分光特性について考察した。これよりプラズマジェットの温度、速度分布が求められ、電極

図 12 供給空気量と生成 NO_x 量

物質の汚染のないプラズマの作動電圧条件、プラズマによる窒素原子の生成特性の良好な最適窒素量や処理ガスの流量条件が得られた。

終わりに本実験に協力した当時学生島村豪康君(現日本電気)、牛腸泰二君(現日産自動車)に感謝する。

文 献

- (1) 森棟・根立, 機論, 55-511, B(1989), 871.
- (2) 森棟・根立, 機論, 56-530, B(1990), 3155.
- (3) Behbahani, H. F., Warris, A. M. and Weinberg, F. J., *Combust. Sci. Technol.* 30(1983), 289.
- (4) Hilliard, J. C. and Weinberg, F. J., *Nature*, 259(1976).
- (5) Reynolds, W. C., *STANJAN*, Univ. Stanford, (1986).
- (6) Grey, J., ほか, *Rev. Sci. Instrum.*, 33-7(1962), 738.
- (7) Kaskan, W. E., *Proc. 6th Sympo. (Int.) Combust.*, (1957), 134.
- (8) 森棟・江尻, 窒素プラズマによる燃焼排ガス中の窒素酸化物の除去に関する研究 (第2報), 機論, 58-552, B(1992), 2589.
- (9) 野村安正訳, 噴流, (1981), 34, 森北出版.
- (10) Striganov, A. R. and Sventitskii, N. S., *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, (1968), 59, Plenum.
- (11) 日本機械学会編, 燃焼に伴う環境汚染物質の生成機構と抑制法, (1980), 61.