ガス直通コロナ放電による燃焼排ガス中の 窒素酸化物除去特性*

森 棟 隆 昭^{*1}, 刑 部 友 通^{*2}, 塚 越 孝 徳^{*3}

Reduction of NO_x Contained in Combustion Exhaust Gas by Using Corona Discharge Tube

Takaaki MORIMUNE, Tomomichi OSAKABE and Takanori TSUKAKOSHI

In order to develop methods of plasma injection for removing pollutants such as NO_x and SO_x contained in combustion exhaust gas, we have investigated radical formation in nitrogen arc plasma, and reported that the NO_x removal efficiency has a maximum value in the range of low electrical power for plasma operated under stable conditions. In this paper, in order to further economize electrical energy in actual use, the simulated exhaust gas (N₂+O₂+CO₂+NO) is excited by passing through a corona discharge tube in a high electric voltage field. The NO is oxidized to NO₂, and OH radical generated from H₂O contained in gas reacts with NO₂, and NO concentration decreases as a result of generation of HNO₃. The effects of H₂O, O₂ and CO₂ contents on the NO_x reduction rate are discussed experimentally. The NO_x reduction rate of about 25% is obtained under the input power of 45 watts.

Key Words: Diesel Exhaust Gas, Pollutant, NO_x Reduction Rate, Corona Discharge Tube, HNO₃ Generation

1. ま え が き

燃焼ガス中の窒素酸化物(NO_x)や、硫黄酸化物(SO_x)等環境汚染物質の防除に、大気圧プラズマや電子線、コロナなど放電を利用する方法がこれまで提案^{(1)~(4)}されている。著者らも、ディーゼル排ガス中のNO_xの除去にアーク放電プラズマの使用を検討しており^{(5)~(8)}、低電力、低温の安定作動プラズマを排ガスに作用することで、高いNO_x除去率が得られる結果を報告している。しかしさらに放電の安定・低電力化を図るために、高電圧、微小電流のコロナ放電の使用を検討しつつある。コロナ放電を用いる方法について、Weissら⁽⁹⁾は直流コロナ放電による脱硫・脱硝過程において酸性物質の生成をPH測定により定性的に確認している。最近恩田ら⁽¹⁰⁾は直流コロナやパルスコロナ放電を使用して、NH₃を加えた燃焼ガスの脱硫・脱硝特性を求めているが、SO₂やNO_x減少の基礎過程は確認されていない。また、従来のコロナ放電による排ガス浄化法では、排ガスを放電管に直接流入させ活

性化しており^{(3)(4)(9)~(11)}、この場合、排ガス中の酸素や水分がNO_x減少率に影響を及ぼし、炭酸ガスからは一酸化炭素COの発生する懸念もある。一方、著者らは、NO_x減少反応に直接関連する窒素のみを放電管に流入して窒素ラジカルを生成して、これを燃焼模擬排ガスと混合してガス中の一酸化窒素NOと反応させ、NO_xを除去する窒素コロナ放電方式を提案⁽¹²⁾しているが、現状で得られるNO_x減少率は約10%程度と低い。

本研究では、ディーゼル排ガス中のNO_x除去とともに、微粒子を荷電により集じん・処理することも目的としており、これより窒素コロナ放電方式ではなく、排ガスを放電管に直接流入するガス直通コロナ放電方式を用いた。さらに基本的な放電でメカニズムも理解しやすく、車載電池を電源とすることの容易な直流コロナ放電を採用することとした。実験では、最も良好な放電特性や気体の活性化特性を示す放電管に、燃焼模擬排ガスを流入した場合のガス中のNOからNO₂への変換特性や、NO_xの減少特性に及ぼす絶対湿度や酸素の影響、CO₂を含む模擬排ガスを処理した場合のCOの発生、O₃残存の可能性などを考察した。また、NO_xの減少過程と硝酸生成の関連を定量分析より検討した。

* 原稿受付 1995年1月17日。

^{*1} 正員, 湘南工科大学工学部(〒251 藤沢市辻堂西海岸1-1)。

^{*2} 学生員, 湘南工科大学大学院。

^{*3} 学生員, 東京都立大学大学院(〒192-03 八王子市南大沢1-1)。

Fig. 1 Exhaust gas cleaning by corona discharge

2. 実験装置と方法

図1に実験装置概略図と使用放電管を示す。放電管は外側電極の内径 $D \times$ 長さ L [mm] が、 108×160 (Tube-A), 54×160 (Tube-B), 54×320 (Tube-C), 28×160 (Tube-D) の4種類とした。電極の材質はSUS 304であり外筒はテフロン製で電気絶縁されている。中心電極には銅線 0.18, 0.3, 0.8, 1.6, 3.0, 5.0 mm ϕ の6種類使用した。これらの外側、中心電極の組合せで最も放電範囲が広く、気体の活性化特性の良好な放電管を選択した。本研究では排ガス中の微粒子を荷電して集じんするいわゆる電気集じん器の原理を応用することも考えているので、中心電極を負極とする負極性コロナ放電の特性を中心として考察を進めた。電源には高電圧直流電源(35 kV, 3 mA)を用い使用電力は最高 90 W であり、負極側には 10 k Ω の保護抵抗を入れている。放電管の電流電圧特性を求める場合には、常温の空気(10~15 l/min)を模擬排ガスとみなして放電管に流入させて電圧・電流を測定し、この場合のオゾン O_3 発生濃度も求めて、放電管による気体の活性化特性の指標とした。一酸化窒素 NO, 炭酸ガス CO_2 などを含む燃焼模擬排ガスの場合には、所定の成分濃度に設定されたガスが放電管に流入し、活性化され反応が進行した後放電管から流出して一部がガスサンプリングされる。ガス中の各成分の濃度測定

については、 NO_x (NO , NO_2), O_2 , O_3 , (CO , CO_2) がそれぞれ化学発光法, 磁気風式, 定電位電解法, 非分散形赤外線吸収法で測定されその後大気放出される。

模擬排ガスは放電管に常温で流入させ、その流量は 10~20 l/min としており、 NO 初期体積濃度 NO_{in} は 150~300 ppm としている。ガスの放電部分 [図1(a) 中点線部分] の滞留時間については、Tube-B で 14 l/min の場合約 1.6 s である。なお模擬排ガス中に混合する空気中の湿度が放電や NO_x 減少率に影響するので、空気としては大気空気およびボンベに充てんした圧縮空気を使用しており、ガスの絶対湿度(水分量 kg/乾きガス 1 kg)を求めている。硝酸については、放電管後方の配管中に置いた紙フィルタの温水抽出液および配管壁洗浄液を、還元ナフチルエチレンジアミン吸光度法(JIS K 0102)により分析して硝酸質量を求めた。

3. コロナ放電管の基礎特性

図2に Tube-A~D に空気を流入した場合の放電の電圧・電流特性例を示すが、スパークを生じるまでのコロナ作動範囲としては Tube-B, C が広い。この場合のオゾン O_3 生成量を正極性コロナの結果も含めて図3に示す。図3の負極性コロナの場合、Tube-C は O_3 生成量はやや多いが Tube-B の2倍の放電部長さをもっており、装置の小形化も念頭においてここでは

Fig. 2 V-A relation of corona discharge [Tube-A~D, (-)corona]

Fig. 4 Effects of wire diameter on V-A relation [Tube-B, (-)corona]

Fig. 3 O₃ formation characteristics [(+) (-)corona]

Fig. 5 Effects of wire diameter on V-A relation [Tube-D, (-)corona]

Tube-B, Dをおもに実験を進めることとした。正極性の場合には放電形式が電圧上昇とともに変化して負極性と比較すると不安定であり、O₃生成量は少ない。なお、NO_xの発生は極性にかかわらず検知可能濃度以下であった。

次に、外側電極と中心電極の組合せを検討するために、Tube-B, Dで中心電極径を変えて空気を流入したときの負極性コロナ放電の電圧・電流特性をそれぞれ図4(Tube-B), 5(Tube-D)に示す。なお図4, 5では空気の流入量が異なるが、本実験範囲では放電の電圧・電流特性に及ぼす流量の影響はわずかである。図4, 5を比較すると、Tube-Dでは低い電圧で電流が上昇しスパークへ移行してしまい、コロナ放電の範囲はTube-Bのほうがやや広い。図5中、0.3 mmφの中心電極については、窒素コロナ放電の場合⁽¹²⁾と同様に、放電を安定させるために銅線に20 mm おきに結び目を付けたものも使用しているが、Tube-Dでは電圧10 kV以上でスパークが発生してコロナ放電は破壊されており、実験結果が得られなくなっている。

以上より、負極性コロナではTube-DよりもTube-

Bを用いたほうが放電領域が広いこと、中心電極径については図4よりTube-Bで0.3~1.6 mmφの場合がややコロナ放電領域が広くとれることがわかる。これよりNO_xの減少特性実験においては、中心電極として位置設定の容易な電極径1.6 mmφを用い、外側電極については内径が大きくガスの処理量を多くとれる可能性もあるTube-Bについて、主として実験を選択することとした。

4. NO_x減少率に及ぼす排ガス中の湿度、酸素の影響

コロナ放電においては特に負極性コロナの場合にガス中の絶対湿度が放電特性に影響する⁽¹³⁾。模擬排ガスが(N₂+O₂+NO)の場合、空気と窒素およびNOを混合して成分を調整しており、空気の絶対湿度が異なる場合やガス中の酸素濃度が異なる場合の負極性コロナにおけるNO_x減少率R₁の実験結果を図6~8に示す。ここではコロナ放電入力前後の濃度をそれぞれNO_{in}, NO_xとしてNO_x減少率R₁を以下に定義する。

$$R_1 = (\text{NO}_{in} - \text{NO}_x) / \text{NO}_{in} [\%] \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 6 Effects of absolute humidity on NO_x reduction rate R_1 (O_2 13%) Fig. 8 Effects of $O_2\%$ on NO_x reduction rate R_1 ($A.H. = 11.56 \times 10^{-3}$) Fig. 7 Effects of absolute humidity on NO_x reduction rate R_1 (O_2 21%) Fig. 9 NO_x reduction rate R_1 in plus corona discharge

図6,7より, NO_x減少率 R_1 は放電入力電力の増加に伴い増大する。また, 模擬ガス中の空気絶対湿度 A.H. の増加によっても R_1 は増加し, 図7では入力電力 45 W で R_1 が最大 25% 程度となることがわかる。実燃焼排ガス中には水分がさらに多く含まれているので, 図6,7の結果よりも NO_x 減少率がさらに高くなることが予想される。酸素濃度の影響について整理した図8では, O_2 濃度の高い場合に R_1 は大きい。なお, 本実験では水分を含む大気空気や圧縮空気を用いて模擬排ガスを調合しているので, 厳密には酸素濃度だけの影響は取出せない。しかし, 5章の式(2)~(4)によれば, ガス中の NO から NO₂ への変換, OH との反応による HNO₃ の生成が NO_x 減少に影響すると考えられるので, 酸素濃度の高いほうが NO₂ 生成量が多く NO_x 減少率が高くなることは理解できる。いずれにしても負極性コロナによれば NO_x の減少が可能である。

正極性コロナの場合における実験結果を図9に示すが, NO_x 減少率は絶対湿度にかかわらず 2% 以下と極めて低い。絶対湿度が高く酸素濃度が 13, 18% の場

Fig. 10 NO_x reduction rate R_1 and CO formation (CO_2 14%, O_2 9%)

合には, 低電圧条件においても直ちにスパークへ移行してしまい, コロナ放電は成立しなかった。この理由は正極性コロナでは負極性の場合と異なり, 放電形式がグロー, ブラシ, ストリーマと伸展しやすく不安定⁽¹³⁾であるためと考えられる。

模擬排ガスにさらに CO₂ を加えた場合 (O_2 9%, CO_2 14%) の結果では図10に示すように放電により CO が発生した。CO₂ の解離によって発生する CO の濃度は, コロナ放電入力電力の増加に伴って増加し,

電力 50 W では NO_x 減少率 R_1 が約 5% で CO は最大 50 ppm であった。なお、排ガス中の CO_2 濃度を増加した場合、CO 発生濃度は増加したが、 R_1 は変化しなかった。

5. 窒素酸化物減少過程の考察

5.1 硝酸の生成による NO_x の減少 4 章までの実験結果より、排ガス中の含有水分、酸素濃度が高い場合に NO_x が顕著に減少する結果が得られた。この理由を大気圧下、常温の気中放電において微量の HNO_3 が生成したとする従来の結果⁽¹⁴⁾ から検討すると、NO の減少は以下の式(2)～(4)に示すように、放電管内において O_2 から解離した O ラジカルと NO が反応して NO_2 が生成され、この NO_2 にガス中の水分から生成された OH ラジカルが反応して硝酸 HNO_3 が生成されて、後方へ飛散することによって考察される。

(M) : 第 3 体物質(N_2)

一方、NO は N_2 , O_2 への還元反応によって減少したとする考え⁽⁴⁾ もあり、また NO の一部は化学発光式では検知できない N_2O に変換することも考えられる。ここでは以下に、ガス中の NO の NO_2 への変換特性を実験より求め、次に硝酸生成の確認のための排ガス成分の定量分析実験を行った。

5.2 ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}$) ガスの放電管流入時の NO_2 の生成 Tube-B に模擬排ガス ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}$) を流入させて、 NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) および NO, NO_2 それぞれの濃度を測定して以下の式(5), (6)に定義した NO 残存率 R_2 , NO_2 変換率 R_3 についてまとめた結果を図

11 に示す。

$$R_2 = \text{NO} / \text{NO}_{\text{in}} [\%] \quad (5)$$

$$R_3 = \text{NO}_2 / \text{NO}_{\text{in}} [\%] \quad (6)$$

図 11 では、入力電力の上昇に伴い R_2 は約 10% にまで減少し、 R_3 は 80% まで増加、すなわち NO は減少し NO_2 は増加している。また、酸素濃度が高いほど R_2 , R_3 の増減は著しい。この場合の NO_x 減少率 $R_1 (= 1 - R_2 - R_3 [\%])$ を求めると、 NO_{in} は異なるが図 6, 7 での値と同傾向をとっている。 NO_2 の増加については、排ガス中で化学的に安定な NO が酸化されて水溶性のある NO_2 に多く変換されれば、ガス処理が容易となる可能性がある。また、式(4)で表す NO_2 と OH ラジカルとの反応を促進して、 HNO_3 の生成、 NO_x の減少へと進む可能性も高くなる。 R_2 , R_3 については、模擬排ガスが 21 l/min のときも、ほぼ同じ傾向を示した。しかし正極性の場合、全般的に変化は小さかった。

放電によるオゾン O_3 の生成・残存の可能性に関しては、図 3 のように空気だけを放電管に通過させる場合とは異なり、放電ガス中に 1000 ppm 程度以上の NO_x が含まれる場合は、反応速度の関係より O 原子の再結合が先に生じ、O 原子と O_2 分子の反応による O_3 の生成はほとんどないことが報告⁽¹⁵⁾ されている。これより、本実験のように模擬排ガス中に含まれる NO が 150~300 ppm の場合には O_3 の発生・残存の可能性があり、十分留意すべきことと考えられる。なお、本実験の O_3 濃度計は定電位電解法式のため、放電管通過ガスに含まれる 100 ppm の NO_2 の共存下では O_3 の測定は困難であった。

5.3 硝酸の分析結果 NO_x の減少過程が 5.1 節の式(2)～(4)によることを確認するために、放電管通過後の排ガス中の硝酸の分析を行った結果例を図 12 に示す。ここでは脱硝実験時に図 1 中の紙フィルタを 1 枚、2 枚として 5 min 通ガスした場合の硝酸抽出

Fig. 11 Effects of corona power and $\text{O}_2\%$ on R_2 , R_3

Fig. 12 HNO_3 formation in simulated exhaust gas

結果と、この実験での NO_x 減少値から式(2)~(4)を用いた硝酸質量の計算結果とを比較した。図12より、計算で得られた硝酸値の50~95%がフィルタや管壁で捕集されており、 NO_x の減少が主として式(2)~(4)による硝酸の生成、ミストとしての飛散に起因することがわかった。なお、硝酸の計算値と分析値の差は、コロナ放電管内部における硝酸の付着やあるいはフィルタを通過した硝酸の存在から生じるものと推測される。今後、硝酸の処理法とともに詳細な NO_x バランスを解明する必要がある。

6. ま と め

本研究では、コロナ放電領域が最も広く気体の活性化特性のよい放電管と中心電極の組合せを決定し、次に、この放電管に燃焼模擬排ガス($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{NO}$)を流入した場合の NO_x の減少特性に及ぼす排ガス中の絶対湿度、酸素濃度の影響や、ガス中の NO から NO_2 への変換特性と NO_x 減少の基礎過程、 CO_2 からの CO の発生、 O_3 の残存の可能性などを検討して以下の結果を得た。

(1) 放電管内に模擬排ガス($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}$)を流入させた場合、負極性コロナでは模擬排ガス中の絶対湿度、酸素濃度の増加および放電入力電力の増大とともに NO_x 減少率が増大し、放電入力45 Wでは最大25%程度の NO_x 減少率が得られた。正極性コロナの場合、 NO_x 減少率は数%以下であり、絶対湿度の増加によりスパークへの移行がより低電圧で始まる。

(2) NO_x の減少は、 NO から変換した NO_2 とガス中の水分による OH ラジカルが反応して硝酸が生成されることに起因すること、また、生成された硝酸の大部分がミストとなって後方へ飛散することを定量分析より確認した。 NO から NO_2 への変換は、放電入力電力や酸素濃度が高いほど変換されやすく、また安

定した負極性コロナの場合に変換率が高い。すなわち、ガス中の酸素濃度、水分含有率が高く、また負極性コロナで入力電力を高くした場合に NO_x 減少率は高くなる。今後、 NO から変換した硝酸の処理方法を検討する必要がある。なお、実際の燃焼排ガス中には水分がかなり多く含まれているので、本研究で得られた結果よりもさらに NO_x 減少率が高くなると考えられる。

(3) 模擬排ガス中に CO_2 が含まれる場合、放電入力電力の増加に伴って数十 ppm の CO が発生する。また、脱硝された後のガス中に O_3 が残存する可能性があり、コロナ放電を用いて排ガスを浄化する場合には十分留意すべきことと考えられる。

終わりに、本研究は文部省科研費(一般研究C)による研究の一部であり、関係各位に謝意を表す。また、本実験に協力した当時都立大学学生 重富雅弘氏(現：コニカ)、湘南工科大学学生 岩田高博、小林寛、鈴木 司、須賀昭博、山口正美の諸氏に感謝する。

文 献

- (1) Behbahani, H.F. and Weinberg, F.J., *Combust. Sci. Technol.*, **27**(1982), 123.
- (2) 徳永・鈴木, 公害と対策, **22-6**(1986), 537.
- (3) 増田, 静電気学会誌, **14**(1990), 6.
- (4) Higashi, M., ほか3名, *IEEE Trans. Plasma*, **20-1**(1992), 1.
- (5) 森棟・根立, 機論, **55-511**, B(1989), 871.
- (6) 森棟・根立, 機論, **56-530**, B(1990), 3155.
- (7) 森棟・江尻, 機論, **58-552**, B(1992), 2584, 2589.
- (8) 森棟・塚越, 機論, **60-570**, B(1994), 687.
- (9) Weiss, H.R. and Stocker, K.E., *Proc. ISPC-8*(1987), 719.
- (10) 恩田・ほか2名, 機論, **60-575**, B(1994), 2607.
- (11) 占部・ほか3名, 東京都清掃技報, **13**(1988), 12.
- (12) 森棟・塚越, 機論, **60-576**, B(1994), 2931.
- (13) 電気学会編, 電離気体論, (1986), 103, オーム社.
- (14) 伊藤・ほか3名, 応用物理, **49-5**(1980), 446.
- (15) 山部, 電気学会誌, **114-10**(1994), 640.