

誘電体バリア放電を用いた NO₂ 除去

学生員 鈴木 智 一 (岩手大)
学生員 村上 宏 行 (岩手大)
正 員 高 木 浩 一 (岩手大)
正 員 藤 原 民 也 (岩手大)

Reduction of NO₂ in Simulated Exhaust Gas Using Dielectric Barrier Discharge

Tomokazu Suzuki, Student Member, Hiroyuki Murakami, Student Member, Koichi Takaki, Member, Tamiya Fujiwara, Member (Iwate University)

This paper presents the removal of nitrogen dioxide (NO₂) in air by dielectric-barrier discharge. Using an electrode with needles, the discharge plasma was produced at remarkably low voltage. The discharge onset voltage is in a range of 2~3 kV in effective value at atmospheric pressure. In this experiment, air was added with gas mixture of N₂ and NO₂ with the NO₂ concentration of 979 or 1,056 ppm. The NO₂ removal rate was almost attained to 100% at the flow rate of 4 l/min under a condition that applied voltage and frequency are 2.8 kV and 20 kHz, respectively. The results show that there exists in applied voltage and frequency a certain region where this method is applicable to the NO_x removal.

キーワード：バリア放電，排ガス処理，NO_x処理，無声放電

1. ま え が き

近年，地球環境への関心が高まるなか環境保全のための新技術の登場が望まれている。大気環境保全に関しては，これまで多くの技術が開発され実用化されているが，性能，経済性などにおいてより優れた次世代技術のための研究がなされている。その一つが放電プラズマによる排ガス処理法である^{(1)~(3)}。この方法はプラズマ中の電子の高いエネルギーを利用して大気汚染物質を除去するものであるが，分子，原子，イオンにはエネルギーを与えずに非熱平衡プラズマをつくることが要求される。これを満たす放電法として，パルスコロナ法や無声放電法などがある^{(4)~(5)}。パルスコロナ法では，NO_x処理量やその対電力比は大きい，急しゅんな立上りの高電圧パルスが必要とすることから装置が大がかりで高価なものになりやすい。一方，無声放電法ではパルスコロナ法に比べて処理量，対電力比などは小さいが動作電圧を比較的低くできる。最近問題となっているディーゼル車などの移動発生源を対象とする場合，処理装置は小型・軽量であることが要求される。それゆえ，電源・絶縁体など装置の大きさを左右する動作電圧はできる限り低くしなければならない。無声放電法の動作電圧は，上述のようにパルスコロナ法に比べると低いと言えるが，これまでの報告例によると10~20 kV程度であり，更に低くさせることが望まれている。

そこで本研究では，剣山型ブラシ電極を用いることにより，動作電圧を2.1~2.8 kVと無声放電法としては，これまでの例よりもかなり低い値に下げ，これを用いてNO₂除去特性を調べた。本研究の目的はNO_x処理の一般的特性を得ることであるが，処理実験に使用するガスに放電処理の実験データの少ないNO₂を使用して実験を行った。

2. 実験装置および方法

本研究で用いる実験装置の概略を図1に示す。放電容器は内径14 cm，高さ9 cmの円筒形状である。電極は上下に位置しており，その形状は針対平板である。上側電極は直径50 mmの黄銅製ロッド型電極であり，バリア放電形成のため，その面上に誘電体を取り付けた。誘電体には厚さ2 mmのソーダガラス（比誘電率7.5）を直径8 cmの円板形状にして使用した。放電開始電圧を下げるため，下側電極上には市販の剣山（直径53 mmの円形，針本数127本）を置いた。本論文では，電極間隔として剣山の針先端から誘電体の下側表面までの距離を用いることとし，その値は0.5 mm一定である。電流は接地側電極から接地に流れる電流をカレントプローブ（Pearson current monitor 2878）を用いて，電圧は高圧プローブ（Tektronix P6015）を用いて測定した。また，放電による発光強度の測定では光電子増倍管を用いた。

実験に用いる模擬排ガスは空気と窒素希釈の二酸化窒素

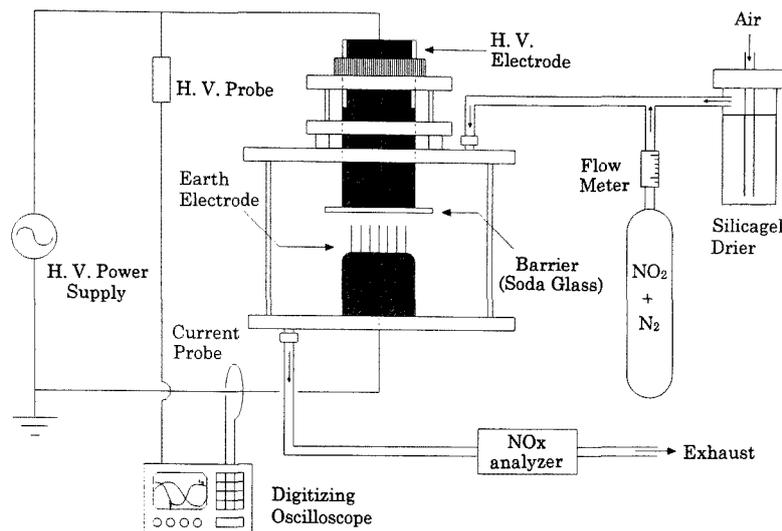


図 1 実験装置
Fig. 1. Experimental setup.

混合ガス (979 or 1,056 ppm) を混合して使用した。室外空気 (約 20°C) を引き込みシリカゲルドライヤで水分を取り除いた後、ポンペより導入した NO₂ ガスと混合して放電容器に導入する。初期濃度は NO₂ ガスの流量を調節することで変化させ、目的とする濃度に設定する。濃度の測定は化学発光法に基づいた NO_x ガス分析計を使用して行う。この NO_x 計は本来ガス中の NO 濃度しか測定できないが、NO₂/NO コンバータが搭載されており、これによって NO₂ を NO に変換し、それらの和を NO_x 濃度として出力する。本実験装置でも NO₂ が NO に自然に還元する過程が存在し、その割合は NO_x 濃度 200 ppm のときに、NO が 1~2 ppm 程度である。しかし、NO 濃度、NO₂ 濃度の分離計測が不可能であるため、本論文では NO_x 濃度、NO_x 処理などと表現する。放電処理の前後における NO_x 濃度の変化から処理量などを求める。ガス流量は NO_x ガス分析計に内蔵されているダイヤフラムポンプによって定まり、その値は約 4 l/min である。

3. 実験結果

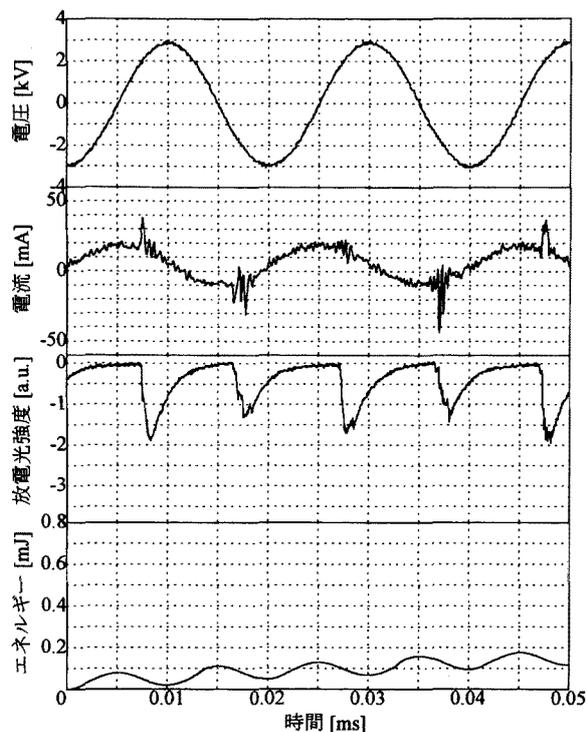
〈3・1〉 放電特性 図 2 に電圧・電流波形、放電光強度および消費エネルギーの時間変化を示す。(a), (b) 図はそれぞれ peak-to-peak 6 kV_{pp} (実効値 2.1 kV) および 8 kV_{pp} (実効値 2.8 kV) の電圧を、周波数 50 kHz で印加している。電流波形は、電圧に対して位相が約 90 度進んだ周期波形 (微分波形) にパルス群が重畳した形になっており、放電による発光はパルス群の発生時に観測される。これより、周期波形は上下電極で構成される静電容量による変位電流、パルス群はバリア放電によるものと考えられる。この放電電流のパルス幅を計測したところ約 10 ns であった。極性で比較すると、パルス群は負極性のほうが多い。本実験装置では剣山をアース電極として用いているから、正極性のストリーマが多く発生していることが

分かる。6 kV_{pp} と 8 kV_{pp} の場合を比較すると、8 kV_{pp} の場合では 6 kV_{pp} の場合に比べてパルス群の発生する期間は長くなり、パルス数も増加していることが分かる。また、放電光強度も増大している。

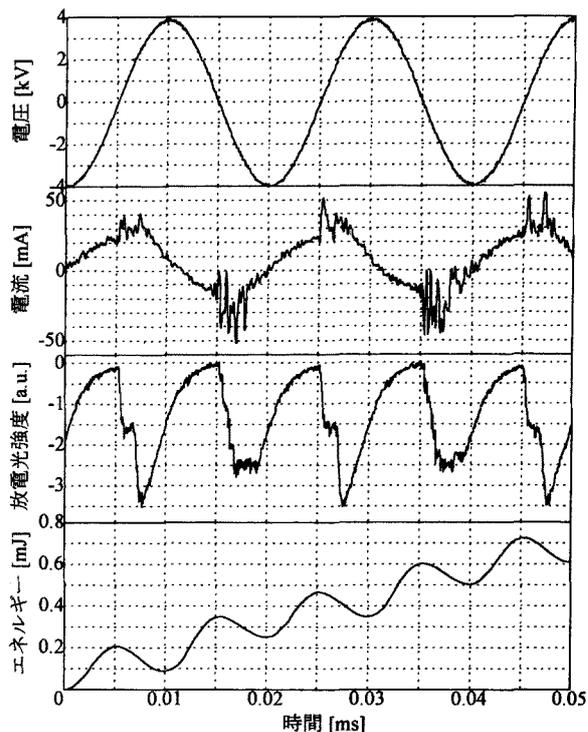
放電容器で消費されるエネルギーは電圧と電流の積を時間的に積分することで計算できる。電流波形は、数十 kHz の正弦波にパルス幅約 10 ns のパルス群が重畳しているため、サンプリング間隔 1~2 ns で 2 周期ないし 1 周期 (50,000 points) 取り込み計算した。消費エネルギーは時間の経過とともに振動しながら増加している。周波数 50 kHz 時の 1 周期当たりの消費エネルギーは 6 kV_{pp}, 8 kV_{pp} でそれぞれ 0.048 mJ, 0.256 mJ であることから、消費電力は 2.4 W, 12.8 W, エネルギー密度は 36 J/l, 192 J/l となる。

NO_x を含む空気中でバリア放電を発生させた場合、窒素や酸素の活性種の生成や化学反応が起こり、NO_x 濃度は変化する。図 3 に放電容器通過後のガス中の NO_x 濃度の時間的変化を示す。初期濃度は約 200 ppm としており、測定開始 1 分後より、6 kV_{pp} および 8 kV_{pp} の電圧を 50 kHz の周波数で 5 分間印加している。電圧を印加すると、最初の数十秒間は両方とも NO_x 濃度が減少する。しかし、印加電圧 8 kV_{pp} のときは数十秒後に NO_x 濃度が上昇し始め、初期濃度よりも高くなる。

電圧の周波数と NO_x 処理量との関係を図 4 に示す。処理量は、放電処理後の NO_x 濃度と未処理濃度との差を示しており、負の処理量は放電によって NO_x が生成されたことを示している。電圧の印加は、放電による NO_x 濃度の変化が 30 秒間で 1 ppm 未満になるまで続け、このときの NO_x 濃度を処理後濃度とした。パラメータは印加電圧であり、NO_x の初期濃度は 200 ppm である。このときの 1 周期当たりの放電消費エネルギーは印加電圧が 6, 7, 8 kV_{pp} のとき、平均してそれぞれ 0.059, 0.157, 0.268 mJ



(a) 6 kV_{pp}



(b) 8 kV_{pp}

図 2 周波数 50 kHz 時の印加電圧・電流・放電光強度・消費エネルギー波形

Fig. 2. Time variations of applied voltage, discharge current, light intensity from the discharge and dissipated energy at 50 kHz.

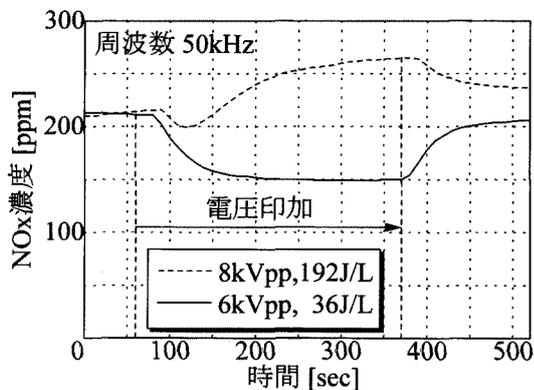


図 3 周波数 50 kHz 時の NO_x 濃度の時間変化
Fig. 3. Time variation of NO_x concentration at 50 kHz.

であるが、この値は周波数によって 10~30%まで変化する。NO_x 処理量は周波数を増すと増加する。しかし、ある値以上に大きくすると逆に処理量は減少し始め、ある値以上で生成に転じている。NO_x の生成は、放電プラズマの加熱が進み、模擬ガス中の窒素と酸素から NO_x が生成され、その量が NO_x 処理量を上回ったために生じると考えられる。本実験においてガス温度の計測は行っていないが、濃度が増加傾向を示すときには電流に重畳する放電パルス群、わけても負極性パルス（正ストリーマ）の電流値、および放電発光強度が増加していく傾向が見られた。

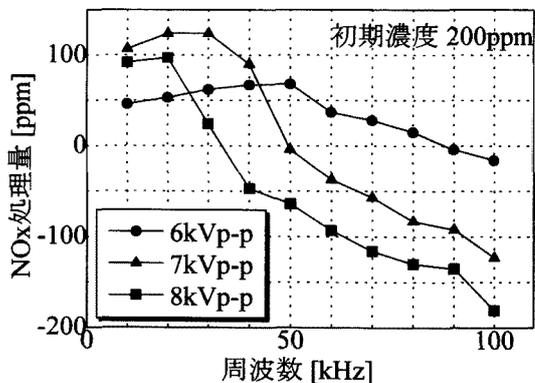


図 4 初期濃度 200 ppm 時の NO_x 処理量の周波数依存性
Fig. 4. The relationship between amount of NO_x reduction and frequency at initial concentration of 200 ppm.

パルスコロナによる脱硝実験においても、パルスコロナからアーク放電への過渡期に大量の NO_x が計測されることが報告されている⁽⁶⁾。本実験では、針電極を使用しているため電流が集中しやすく、その電流によるジュール熱による加熱によって NO_x が生成したものと考えられる。NO_x 生成へ転じる周波数は電圧の増加に対して低いほうへシフトしており、印加電圧 6, 7, 8 kV_{pp} に対してそれぞれ 90, 50, 40 kHz である。

〈3・2〉 初期濃度の影響 排ガス中の NO_x 濃度は負

荷によって変化する。従って、排ガス処理の実用化を考慮するうえで、NO_xの初期濃度と処理量の関係を明らかにしておくことが重要になる。ここでは、NO_xの初期濃度を50~500 ppmの間で変化させてNO_xの処理量を調べた。印加電圧は図4の結果から、最も処理量の高い7 kV_{pp}、20 kHzとした。図5にNO_x濃度の時間的変化を示す。電圧印加は図4と同様に観測1分後より開始し、30秒間の濃度変化が1 ppm以下になるまで行う。図より、低濃度では大部分のNO_xが処理されているが、濃度が上がるにつれて次第にNO_x濃度の低下が目立たなくなり、400 ppm以上ではNO_xの生成が確認される。また、このときの初期濃度とNO_x処理量との関係を図6に示す。処理量の定義は、図4と同様30秒間の濃度変化が1 ppm未満になったときの濃度を平衡値として、これと未処理濃度との差より求めている。図中の実直線は処理量が初期濃度と等

しい場合、すなわちNO_xが100%処理された場合の処理量を示している。初期濃度が低い場合、NO_xはほぼ100%処理されており、処理量は初期濃度の増加とともに上昇している。しかし、初期濃度200 ppm付近より急激に減少し、初期濃度350 ppm付近からNO_xの生成が起きていることが分かる。また、消費エネルギーはNO_xの初期濃度が高いほど増加することを別の実験において確認しているが、初期濃度200 ppm時の消費エネルギーから推測すると、処理量の最大値におけるNO_x処理効率は約0.458 mol/kWhであり、G-valueは約1.23個/heVである。

〈3・3〉 印加電圧極性の影響 本実験では針対平板電極という非対称の電極を使用しているため、印加電圧の極性によって放電の様相が異なることが予想される。そこで、放電容器に印加する電圧をダイオードによって半波整

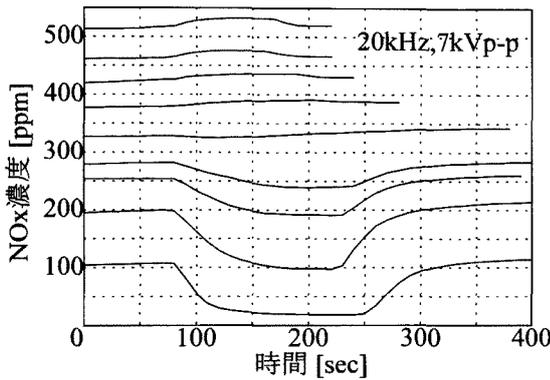


図5 NO_x濃度の時間変化

Fig. 5. Time variations of NO_x concentration for various initial concentrations.

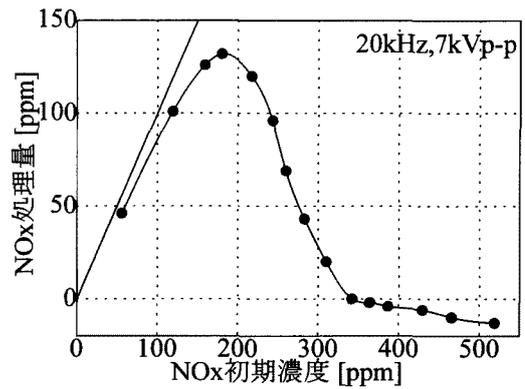
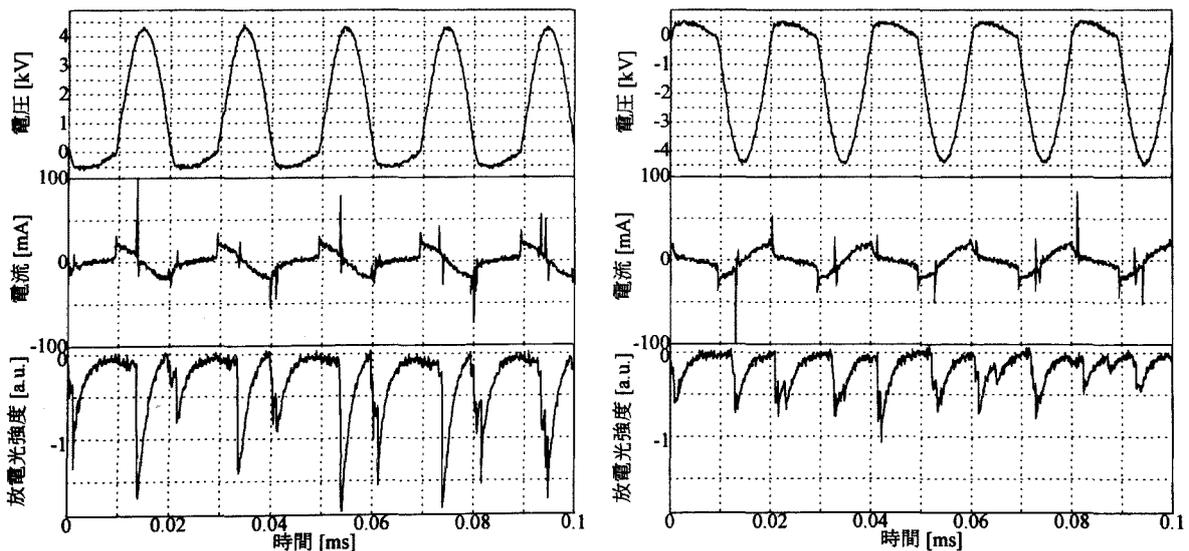


図6 NO_x処理量の初期濃度依存性

Fig. 6. The relationship between amount of NO_x reduction and initial concentration.



(a) 正極性電圧

(b) 負極性電圧

図7 半波整流電圧を印加したときの印加電圧・放電電流・放電光強度

Fig. 7. Time variation of applied voltage, discharge current and light intensity from the discharge by application of the half-wave rectified voltage.

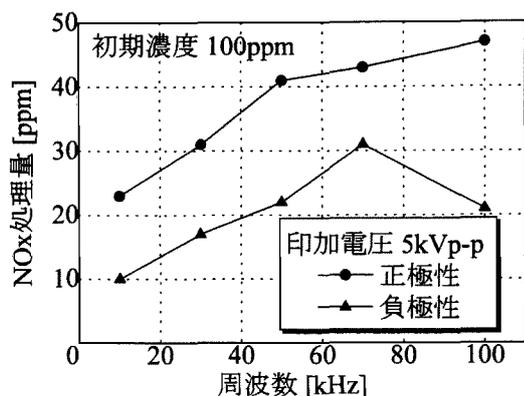


図 8 印加電圧を半波整流した場合の NO_x 処理量

Fig. 8. Amount of NO_x reduction by application of the half-wave rectified voltage.

流し、印加電圧の極性が放電や NO_x 処理にどのように影響するかを調べた。図 7 に電圧・電流波形および放電光の様子を示す。周波数は 50 kHz、電圧は peak-to-peak 値で 5 kV_{pp} とした。(a)、(b) 図はそれぞれ印加電圧の極性を正および負とした場合を示している。図より、電流波形は図 2 と同様に、変位電流を表す電圧の微分波形と、放電によるパルス波形が重畳したものとなっており、発光は電流波形にパルスが現れる時刻と一致している。電流パルスの極性に注目すると、電圧が増加する領域で印加電圧と同極性のパルスが観測されるほかに、電圧の減少時もしくは休止時に逆極性のパルスが観測されている。発光は逆極性の電流パルス時にも現れていることから、逆極性の放電が生じていることが分かる。これは電圧印加時に放電によって生じた電荷が誘電体表面に蓄積し、電圧印加が休止した際にその電荷が作り出す電界によって逆極性の放電が生じる、いわゆるバックディスチャージによるものと考えられる⁽⁷⁾。

図 8 に半波整流した電圧を印加した場合の周波数と NO_x 処理量の関係を示す。印加電圧は 5 kV_{pp}、初期濃度は 100 ppm であり、パラメータは印加電圧の極性である。この実験に限り初期濃度が低いのは、電源の能力の関係から 5 kV_{pp} と放電開始電圧付近の低い電圧で実験を行うため、200 ppm の NO₂ 処理が困難であるとの判断から初期濃度を下げたためである。半波整流した電圧を印加した場合においても、NO_x 処理量は周波数の増加に伴って増加し、高周波では飽和もしくは減少している。しかし、印加電圧の極性により大きな差があり、正極性における処理量は負極性における処理量の約 2 倍となっていることが分かる。印加電圧を単極性にした場合でも、バックディスチャージにより両極性の放電が発生することになるため、放電の極性が NO_x 処理に与える影響に関しては議論できないが、正極性電圧のほうが NO_x 処理には処理量の面で有効であることが分かる。

4. まとめ

剣山型の電極を用いることで、低電圧でバリア放電を生成し、NO₂ を用いた模擬排ガス中の NO_x 処理実験を行った結果、以下のような成果が得られた。

(1) 剣山型電極を用いてバリア放電を生成することで 2.1 kV と低い電圧で NO_x を処理することができた。

(2) 印加電圧の周波数を変化させ NO_x 処理量を調べた結果、周波数が低い場合には処理量は周波数とともに増加するが、ある周波数以上になると逆に減少することが明らかになった。

(3) 印加電圧を変えて NO_x 処理量を調べた結果、周波数が低い場合には印加電圧に対して処理量が増加する傾向を示すが、高周波では減少する傾向を示す。

(4) NO_x 初期濃度と処理量との関係調べた結果、初期濃度が低い場合にはほぼ 100% の NO_x が処理されるため処理量は初期濃度に一致する。しかし、初期濃度がある濃度以上に高くなると処理量が急激に減少することが明らかになった。

(5) 印加電圧を半波整流した場合、バックディスチャージが生じるため放電電流の極性は単極性とはならない。また半波整流電圧の場合でも、NO_x 処理量は周波数に対して増加した後に、飽和もしくは減少する傾向を示した。処理量は印加電圧の極性によって異なり、正極性電圧を印加したときのほうが負極性電圧を印加したときより大きくなること明らかになった。

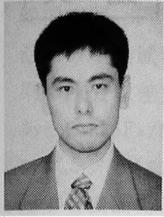
最後に、本研究を遂行するにあたり、御助力をいただきました本学 加藤昭二氏に深く感謝いたします。また、実験装置の準備、御討論などで御協力をいただいた日立エンジニアリングサービス 鈴木和夫氏ならびに黒石一夫氏に深く感謝いたします。

(平成 9 年 1 月 20 日受付, 同 9 年 6 月 16 日再受付)

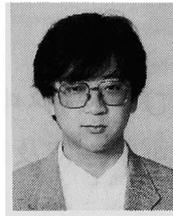
文 献

- (1) G. Dinelli, L. Civitano & M. Rea: "Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ from Flue Gas", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **26**, 535 (1990)
- (2) A. Mizuno, J. S. Clements & R. H. Davis: "A Method for the Removal of Sulfur Dioxide from Exhaust Gas Utilizing Pulsed Streamer Corona for Electron Energization", *ibid.*, **22**, 516 (1986)
- (3) M. Higashi, S. Uchida, N. Suzuki & K. Fujii: "Soot Elimination and NO_x and SO₂ Reduction in Diesel-Engine Exhaust by a Combination of Discharge Plasma and Oil Dynamics", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **20**, 1 (1992)
- (4) B. Eliasson & U. Kogelschatz: "Non-equilibrium Volume Plasma Chemical Processing", *ibid.*, **19**, 1063 (1991)
- (5) J. S. Chang, A. Lawless & T. Yamamoto: "Corona Discharge Process", *ibid.*, **19**, 1152 (1991)
- (6) K. Onda, K. Kato & Y. Kasuga: "SO₂ and NO_x Removal from Combustion Flue Gas by Corona Discharge in Laboratory-Scale Experiment", *JSME Int. J. Ser. B*, **39**, No. 1 (1996)
- (7) 高橋・村尾・金田・杉沼:「浴面放電のバックディスチャージ電流の極性効果について」, 平 8 電気学会全大, 1-196

鈴木 智一 (学生員) 1974年1月18日生。1996年3月岩手大学工学部卒業。同年4月同大学大学院工学研究科博士前期課程入学，現在に至る。主として，放電による NO_x 処理に関する研究に従事。



高木 浩一 (正員) 1963年10月16日生。1988年3月熊本大学大学院修士課程修了。同年4月同博士課程入学。1989年4月大分高専電気工学科助手，1993年同校講師。1996年4月岩手大学電気電子工学科助手，現在に至る。工学博士。高電圧パルスパワー，放電プラズマ工学に関する研究に従事。日本物理学会，静電気学会会員。



村上 宏行 (学生員) 1974年11月24日生。1997年3月岩手大学工学部卒業。同年4月同大学大学院工学研究科博士前期課程入学，現在に至る。主として，放電による NO_x 処理に関する研究に従事。



藤原 民也 (正員) 1947年4月17日生。1973年3月東北大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月一関高等専門学校電気工学科助手。1975年4月岩手大学電気電子工学科助手，講師，助教授を経て，1994年2月同教授。1987年3月～1988年3月マサチューセッツ工科大学客員研究員。工学博士。応用物理学会，電気設備学会，プラズマ・核融合学会会員。

