

バリア放電による窒素酸化物の還元処理

佐藤 康宏

Study of NO_x Deoxidization Process in Dielectric Barrier Discharge

Yasuhiro SATO

We are researching to investigate an effective processing method of non-thermal corona plasma to make the gaseous pollutant (NO_x and SO_x, etc.) harmless. And we have developed a new system which can improve the NO_x deoxidization rate using the dielectric barrier discharge method. The system is composed of high voltage power supply of changeable frequency, and a reactor to generate the corona plasma. The structure of the reactor consists of the coaxial type electrodes and the glass vessel which insulates the inner electrode from the outer electrode. Furthermore, the grains of ferroelectric (barium titanate) and titania are filled in the reactor vessel to promote the NO_x removal efficiency. The result of our experiment clearly shows that this system can reduce the pollutant NO_x in a nitrogen gas by 80% and more.

Key Words: NO_x, Dielectric Barrier Discharge, Corona plasma

1. はじめに

窒素酸化物 (NO_x) や硫黄酸化物 (SO_x) など、環境汚染原因となる排ガスの無害化処理に関しては種々の方式が研究され、一部実用化されているものもある。その中で、簡便な方法として、コロナプラズマの活性な性質を利用して排ガスを無害化処理する方式の可能性についての研究が行われている。

我々は、高速電子や活性分子 (ラジカル) などを利用して排ガス中のNO_xの無害化処理を行うことを念頭において、コロナプラズマを生成制御する研究を行っているが、誘電体バリア放電とチタン酸バリウム、酸化チタンとの併用によって安定で強力かつ経済性にすぐれたコロナの生成、およびNO_xの還元無害化効果が確認できたので報告する。

2. 誘電体バリア放電について

ガスの温度がほぼ常温でありながら電子温度が数万度に達する熱的に非平衡なプラズマがコロナプラズマであり、その生成には、アークプラズマなどとは異なり、電子のみを加熱すれば

よいので必要なエネルギーが非常に少ないという利点がある。

この経済性と化学的に活性な高速電子を利用して、電気集塵、オゾン生成、空気清浄、殺菌などへの応用が検討され、一部は既に実生活に応用されている[1]。最近では特に、従来の化学的方法に比べて、簡便で経済性にも優れた方式になりうる可能性を持っていることから、コロナプラズマを窒素酸化物 (NO_x) や揮発性有機化合物などの環境汚染物質を無害化処理する手段として使用する基礎的研究が行われている[2,3]。

窒素酸化物を含むガス中でコロナ放電を行った場合には、前報[4]で述べているように、酸化反応と還元反応の両方が考えられる。そして還元反応が主となるような条件が与えられるならば、NO_xが直接分解されて最終生成物のほとんどがN₂、O₂の無害物質になるので、2次の処理を行わずに除去処分が可能になる。さらに、必要なエネルギーが少なくて済むことから、コロナプラズマを用いた還元反応が主体となる動作条件を明らかにすることができれば、2次の処理が不要で簡便かつ効率の良い処理システムの構築が可能になる。

コロナ生成の方法として、針 - 平板電極において直流電圧を印加する方法がある。この場合、尖鋭端側電極近傍の電界がガスの絶縁破壊値以上になるとともに、平板側電極近傍の電界がガスの絶縁破壊電圧を超えない条件にすれば、部分放電を生じ

コロナの生成が可能である。ただし、印加可能な電圧値の範囲が狭く、安定な運転を維持することが難しい[5]。また、直流コロナは抵抗が大きいため大きな電流が得られず、還元効果の大幅な向上は望めないという欠点がある。

一方、電極間にガスの絶縁破壊以上の電圧を印加するとともに、破壊によって生じたアーク電流が電極間を進展しないような工夫をすれば、コロナが持続することになる。そのための工夫として、ひとつはアーク電流が電極間を進展する前に電圧を下げるようなパルス電圧を繰り返し印加すれば、絶縁破壊に至らない。一般的にストリーマの進展速度は $10^5 \sim 10^6 \text{ m/s}$ といわれている[4]。従って電極間隔が30mm程度の場合ならば、数10ns以下のパルス幅を持つ電圧を継続的に印加すればよいと考えられる。ただし、急峻な立ち上がりの高周波パルス電圧を制御しながら発生させる必要があるため、スイッチなどの設備費が高価にならざるを得ない欠点がある。

電極間を絶縁破壊させないための他の方法としては、電極間に絶縁物を挟むことによって物理的にコロナ電流がアークに進展しないようにする方法がある。すなわち電極間を誘電体で挟んで高電圧を印加すると、放電路を通じて運ばれてきた電荷が誘電体の表面に蓄えられ、その結果外部の印加電界を打ち消すような逆電界が生じて放電電流が遮断される。蓄積された電荷は時間とともに再結合して消えるので、再度強電界が誘起されて放電が開始されるという繰り返しで、パルスのコロナが生成され放電が持続することになる。この方法は(誘電体)バリア放電(または無声放電)といい、交流電源を用いて簡便に安定なコロナ放電を大きな面積で持続させることが可能である。この場合、蓄積電荷を速やかに消し去るためにはできるだけ高周波の電圧を印加するのが良いと考えられる。

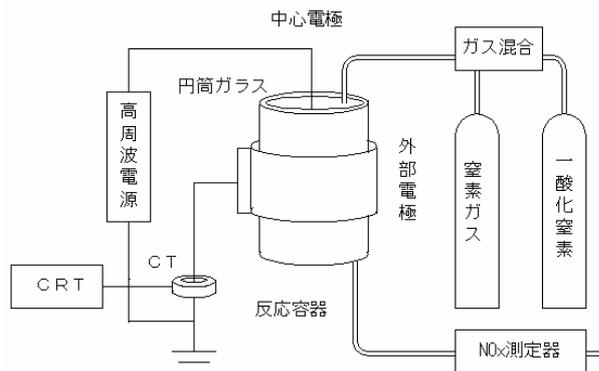


図1 実験システムの構成

3. バリア放電におけるNOx還元の実験

パルスの高電圧を印加する方式に関しては、文献[5]に詳しく紹介している。したがって本報告では、バリア放電方式の有効性を確認することとし、いくつかの実験を行ったので結果を報告する。実験システムの概要を図1に示す。中心細線電極と

円筒型誘電体ガラスの外部に巻かれた外部電極間に交流電圧を印加してNOx濃度の時間変化を測定し、その減少率(NOx還元率： η)を求めた。ここで η は以下の式で計算した。

$$\eta = \left\{ 1 - \frac{NO(t) + NO_2(t)}{NO(0) + NO_2(0)} \right\} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

但し、NO(0)、NO₂(0)を初期のNO濃度、NO₂濃度、NO(t)、NO₂(t)をt秒後のNO濃度、NO₂濃度とする。

測定対象のガスは一般的なディーゼルエンジンの排ガスを模擬したものとし、NO濃度が $\sim 200 \text{ ppm}$ の窒素ガスを流量制御($1 \sim 10 \text{ m}^3/\text{分}$)しながら反応容器内に供給した。他の実験条件は、印加電圧は20kV一定とし、印加周波数を($50 \text{ Hz} \sim 1 \text{ kHz} \sim 40 \text{ kHz}$)の可変とした。

本システムにおけるコロナの発生状況を観察した結果、電圧印加によって中心の細線電極からコロナが発生していることが目視で確認できた。ただしコロナの発生状況は周波数によって異なり、商用周波数(50Hz)の場合は細線近辺が全体的に薄く光る状況であるが、10kHzになると、図2に示すように細線の数箇所から外部電極側に向かって放射状にコロナ光が吹き出ているように見える。

本実験条件におけるNOx還元率の変化を、図3中の白丸で示す。電圧印加後、徐々に還元率が上昇し、40秒後にほぼ一定値になっている。ガス流量が $2 \text{ m}^3/\text{分}$ のときの還元率は約45%であった。

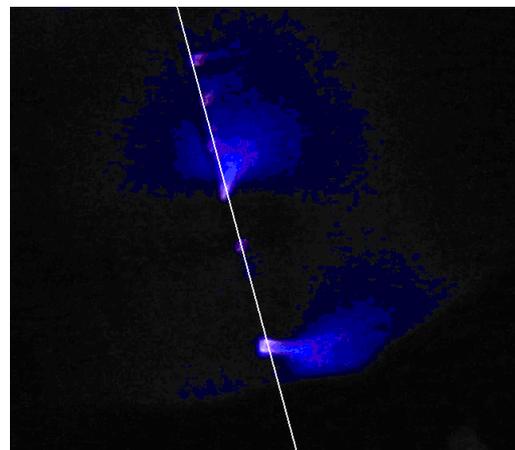


図2 中心の細線電極から放出されるコロナプラズマの様子 (条件: 20kV, 10kHz)

直流電源を用いた従来の実験では、針電極よりブレード電極のほうが広いコロナ生成領域が得られ、還元効果も良かった[6]。そこで今回の実験においても、電極間のコロナ生成領域を増やすために、強誘電体のチタン酸バリウム粒を反応容器内に充填して同様の実験を行った。粒形状は直径15mm、厚さ3mmのディスク状である。電圧印加時の細線部からのコロナ発生の状況は見えないが、期待したようにチタン酸バリウム粒部全体

からコロナ光の発生が見られた。チタン酸バリウムを入れた場合の還元率を図3黒丸に示したが、チタン酸バリウムを入れない場合に比べて大幅な改善が見られ、最大還元率は1.5倍ほど改善された。

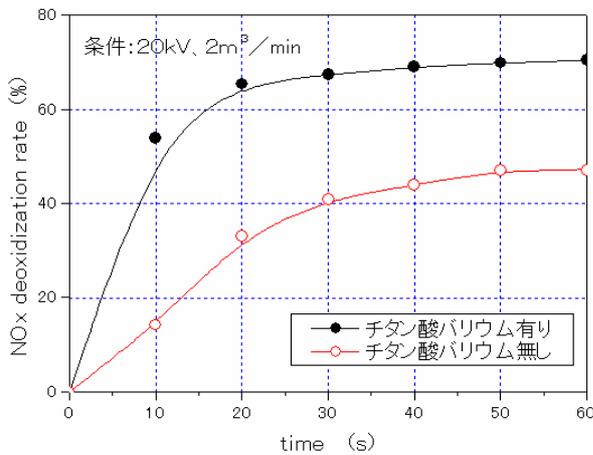


図3 システムにおけるNOx還元率の時間変化 (チタン酸バリウムの有無による違い)

印加電源の周波数が還元率に及ぼす影響について実験した結果を図4に示す。実験条件は、チタン酸バリウムを充填し、印加電圧は18kVである。還元率の値は電圧印加後60秒におけるデータをプロットした。ガス流量が毎分1m³の場合をみると、4kHzまでは第2節の末尾にて述べたとおり、還元率が良くなっている。特に商用周波数(50Hz)の場合と比較すると、4kHzの場合のほうが還元率が50%以上改善されており、最大還元率は80%を超えている。しかしながら周波数を10kHzにあげると、還元率が逆に悪くなり、40kHzになると、還元効果は全く見られなくなった。この傾向は流量を増やした場合にも同様の傾向を示している。

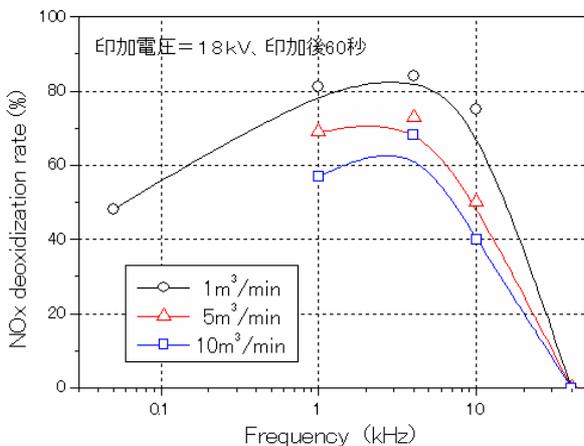


図4 印加電圧の周波数がNOx還元率に及ぼす影響

4. バリア放電方式の問題点

バリア放電と強誘電体との併用によって、コロナ生成に必要な印加電圧の範囲が大幅に広がること、印加電圧の周波数を上げることによって還元率が改善されることなどが確認できた。しかしながら、ある周波数(本実験では4kHz)を超えるとかえって還元効果が低下する現象が見られた。この原因として、電源電圧がガス反応容器部インピーダンスと外部回路のインピーダンスとに分圧されることになるが、反応容器部のインピーダンスが容量成分となるため、周波数が高くなるとともに反応容器部インピーダンスが小さくなり、コロナを生成維持するために必要な電圧が反応容器部に印加されなくなるためと思われる。ここで、本実験装置のインピーダンスを実測したところ、電源部を含む外部インピーダンスはほぼ抵抗分で1.05M、ガス反応容器部のインピーダンスはプラズマ抵抗分(Rp)と静電容量分(Cp)との直列接続となるが、Cpは表1となった。Rpを100kと仮定して、反応容器部に印加される電圧を計算したところ、図5のようになった。すなわち40kHzの場合では、反応容器内に何も充填しない場合は電源電圧の40%程度が負荷に印加されるが、チタン酸バリウムを充填した場合は印加電圧は12%程度に低下することが分かる。

したがって、これを避けるには、反応容器部と外部の電圧分担を改善して電源電圧が効果的に負荷部に印加されるように工夫すること、または、並列共振させるなど、回路的な工夫を行うことによって高周波の使用電圧においてモリアクタンス値が小さくならないような工夫をして、コロナ放電の開始電圧以上になるようにすること、などが考えられる。

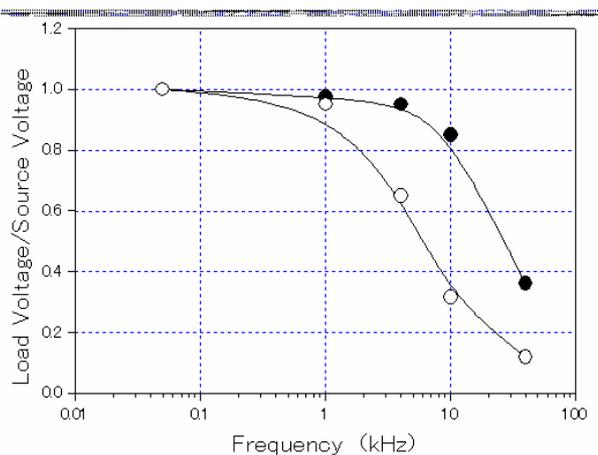


図5 ガス放電容器に印加される電圧の周波数依存 (黒丸: 充填無し, 白丸: BaTiO₃を充填)

表1 ガス反応容器の静電容量Cp(実測値)

何も充填しない場合	8.9 pF
BaTiO ₃ を充填した場合	43.5 pF
BaTiO ₃ +TiO ₂ を充填した場合	77.5 pF

一方、NO_xの還元反応を促進するため、酸化チタンの光触媒としての性質を利用してコロナの発する光を利用したいと考え、酸化チタンの粒をチタン酸バリウム粒に混ぜて実験を行った。その結果、やや還元率の向上が見られたが、最も特筆すべきことは、表1で見られるように反応容器部容量が大きいにもかかわらず40kHzの場合でも還元効果が確認できたことである。これは従来ではコロナが生成されない低電圧領域においてもコロナが発生していたと考えられるが、詳細については今後の検討を待つ必要がある。

4. まとめ

コロナプラズマを用いたNO_xの還元無害化の研究において、還元化効率を高めるため、誘電体バリア放電方式の可能性を探っているが、還元を促進するためにチタン酸バリウム粒を電極間に充填すること、およびコロナ光による反応促進のための触媒として酸化チタン粒とチタン酸バリウム粒の混合物を充填することによって、コロナプラズマの生成領域を広げるとともに、NO_x還元効果の大幅な向上を得ることができた。

参考文献

- [1] 菅井：「プラズマエレクトロニクス」オーム社（2001）
- [2] 「放電プラズマの環境改善への応用」、電気学会技術報告第810号（2000）
- [3] 稲葉、岩尾；「熱プラズマによる有害気体処理」、電学誌、123巻、2号、（2003）pp.85-88
- [4] 佐藤：「直流電源を用いた安定なコロナプラズマの発生」、都立産技高専研究紀要第1号（2007）pp36-39
- [5] N. L. Allen, A. Ghaffar: J. Phys. D. Appl. Phys. 28（1995）331
- [6] 山中：「非平衡プラズマを用いたNO_xの還元化処理に関する研究」、平成17年度電気工学科卒業論文

要旨：

我々はガス状汚染物質(窒素酸化物や硫黄酸化物などの)を無害化処理することを目的として、熱的に非平衡なコロナプラズマを用いて有効な処理法を調査研究している。そして、我々は誘電体バリア放電を用いて窒素酸化物の還元無害化効率を高める新しいシステムを開発した。システムは可変周波数の高電圧電源、および反応容器から構成される。反応容器は同軸構造の電極、および電極間を電氣的に絶縁するガラス容器を配置している。その上、NO_xの還元化効果高めるために、粒状の強誘電体(チタン酸バリウム)と酸化チタンを混ぜて反応容器に充填している。実験の結果、このシステムは排ガスの中の窒素酸化物を80%以上還元できることが確認された。