

極性反転繰り返しパルス放電による高機能排ガス処理システムの開発

研究代表者 愛媛大学大学院理工学研究科 電子情報工学専攻 助教授 門脇一則
共同研究者 愛媛大学大学院理工学研究科 物質生命工学専攻 助教授 井堀春生

1. 緒言

ディーゼルエンジンやディーゼル発電機から排出されるススや窒素酸化物（NO_x）などの有害物質を効率良く除去する新技術の開発が待たれている。窒素酸化物を除去するひとつの方法としてよく知られているのが、大気圧非平衡プラズマを用いたNOの酸化処理法である⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。これまで我々は、極性反転繰り返しパルス放電を用いたNOの酸化処理方法について検討してきた⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。本研究の目的は、極性反転繰り返しパルスを用いたバリア放電処理における、NOとススの同時除去についての可能性を見ることである。極性反転パルス放電の利点は、反転前の充電期間にバリア表面に蓄積された電荷が極性反転直後における電極間の電界強度を高める効果を有するため、低い印加電圧でも放電が広がり得るということである。一般によく用いられる単一極性のパルス電圧をバリア型反応器に繰り返し印加した場合、バリア表面の残留電荷が次の放電の進展をむしろ抑制してしまうという事実と比べると、この効果は非常に有効である。さらに、排ガス中の微粒子を帯電させてバリア表面に捕獲した状態のもとで極性反転パルス放電に曝すことが可能ならば、ススの気化促進作用も期待できる。本研究では主として以下の2項目に焦点をしばって実験を行った。ひとつは、NOの酸化処理効率に対する極性反転パルス形成線路の線路長の影響ならびに、反応器内の電極間距離の影響を明らかにして、NO_x処理に対する極性反転パルスの最適化を進めた。次いで、ススの導入された反応器内で極性反転パルスを印加した場合におけるススの除去性能に対する線路長の影響を調べた。さらにススの除去を促進するためにレーザアブレーションによるススの除去効果について検討した。

2. 実験方法

実験装置の全体を図1に示す。N₂85%、O₂15%、NO 170ppmよりなる模擬排ガスが、10L/minの流速でプラズマ反応器内へと送り込まれるとNOがNO₂へと酸化される。その後、NO₂分子は濃度4%のNa₂S₂O₃水溶液で満たされた還元処理槽でN₂へと還元される。プラズマ反応器の前段にあるスス発生容器の中で軽油を燃焼させることにより、模擬排ガス中にススを混入させることができる。繰り返しパルス発生装置の原理を簡単に説明する⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。直流電圧

$-V_0$ が印加された同軸ケーブル(フジクラ(株):RG-8A/U, 特性インピーダンス:52 Ω , 100pF/m)の一端は, 回転スイッチを介して $t=0$ で直接接地される。接地された終端のインピーダンスはケーブルの特性インピーダンスよりも十分に小さいため, スwitchの投入と同時に伝搬を開始する進行波は, 終端で極性反転しながら反射する。反転した進行波が, $t=d/v$ でもう一端のネジ電極側に到達した時, 電極間に印加される電圧は $-V_0$ から $+V_0$ に極性反転する。ここで, d はケーブルの長さであり, v は進行波の速度である。 v は一定のため, d に依存する振動周期を有するパルス電圧が電極間に印加される。放電によるエネルギー消費やケーブルの熱損失が充電中に蓄積された静電エネルギーよりも十分に小さければ, 進行波は上に述べた往復過程を繰り返すため, 初回の放電に続いて何度も繰り返して放電が引き起こされる。

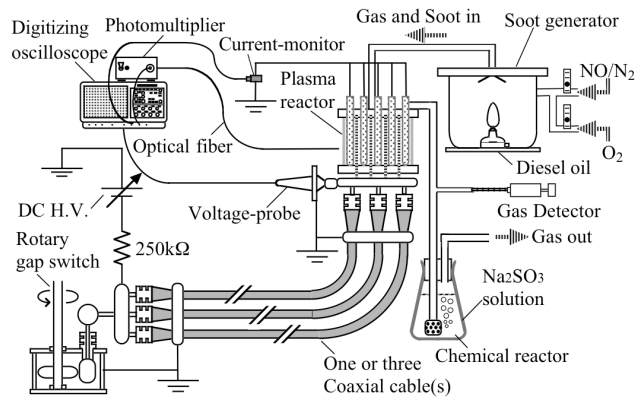


Figure 1 Experimental arrangements

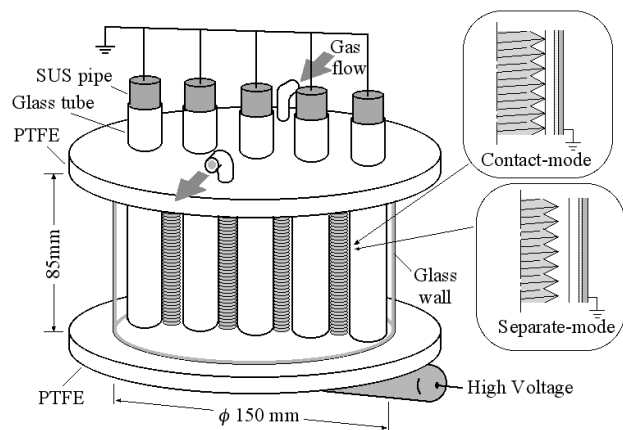


Figure 2 General view of plasma reactor

プラズマ反応器の概要を図2に示す。上部円板には, ガスの流入口と流出口が距離を隔てて取り付けられている。内側に接地電極の挿入された5本の試験管(内径19mm, 外径21mm)が円筒型バリアとして10mmの間隔を隔てて一列に並び, その間に, 高压電極として4本のステンレス製ネジが並んでいる。本実験では, 直径5/16inch, ピッチ1.4mmのインチネジと, 直径10mm, ピッチ1.5mmのミリネジの2種類を用いた。前者を用いた場合, 電極間距離は2.0mmで, 空気ギャップの長さは1.0mmである。それに対し後者を用いた場合は, 1.0mmのガラス層にネジ山が接する状態となり, 電極間距離は1.0mmとなる。パルス発生装置のスイッチング周波数は60Hzに固定した。これらの装置を用いて, 以下の実験を行った。

(1) ススの無い状態で, NOの酸化処理に対するケーブル長の影響と電極間距離の影響を調べた。パルス形成線路には, 長さ10m, 30m, 50mのケーブルのいずれかを用いた。ケーブルの接続方法としては, 30mのケーブルでは1本を接続した場合のみであり, 10mと50mのケーブルでは, 1本を接続した場合と3本を並列に接続した場合の2通りを用いた。以後, ケ

ケーブル 1 本の場合を単一線路, 3 本の場合を並列線路と呼ぶ。印加電圧, 放電電流および発光強度を, 電圧プローブ (Tektronix 社:P6015A), 電流プローブ (Pearson 社:Model2878), および光電子増倍管 (浜松ホトニクス(株):H5783-03) を用いて測定し, デジタルオシロスコープ (Tektronix 社:TDS7104) 上にて観測した。観測した電圧波形, 電流波形から電力波形を得て, この電力波形から反応器内で消費された放電エネルギーを計算した。さらに, 最初の立ち上がりから電圧振動が収束するまでの期間に消費された放電エネルギーを E_{all} と定義し, 初回反転時においてのみ消費された放電エネルギーを E_1 と定義して, 両者の比率 E_1/E_{all} を算出することにより, 繰り返しの効果を検討した。ガス中における NO 濃度は, NO_x 検知管 (ガステック(株):No. 10) を用いて測定した。 E_{all} と除去率から, 単位放電エネルギーあたりの NO 除去重量, すなわち除去効率を求めた。

(2) ススが付着した状態で放電処理を行った時のススの除去状態を調べた。模擬排ガスを流しながら軽油を燃焼させて, 多量のススをプラズマ反応器内へ導入することにより, あらかじめ反応器内のバリアに多量のススを付着させた。その後, 燃焼を止めた状態のもとで放電処理を行った時の, 模擬排ガス中の CO₂ 濃度を CO₂ メーター ((株) テストー製 testo400, CO₂ プローブ 0632. 1240) で測定した。10m 並列線路と 50m 並列線路それぞれの場合において, 放電によるススの気化により CO₂ 濃度がどの程度上昇するのかを見た。さらに, ススの除去を促進させることを目的として, SHG-Nd:YAG レーザ (BIG SKY LASER TECHNOLOGIES, INC 製 Ultra CFR, 出力 1W, 波長 532nm, 発振周波数 20Hz) を用いたレーザアブレーションの効果についても検討した。レーザの焦点をススが通過する石英管内部に当てることにより石英管壁のススの除去を試みた。管壁の除去状態を目視にて観測すると共に, 電子顕微鏡によるスス粒子形状の観測をおこなった。

3. 実験結果および検討

3-1. スス無しでの NO 酸化処理効率 (ケーブル長の影響)

ギャップ長を 2mm 一定として, 各ケーブルに対する印加電圧と NO 除去率との関係をプロットしたグラフを図 3 に示す。図中に表記されたパラメータの係数が 1 の場合は単一線路を表し, 3 の場合は, 3 本の並列線路であることを意味している。この関係から, ケーブル長 50m を除けば, 印加電圧の上昇とともに NO 除去率が向上していることがわかる。9kV 印加時においては, 50m 並列線路の除去率は他の短いケーブルよりも高い。しかし, 印加電圧の上昇に伴い 50m 並列線路の除去率は他のそれよりも低下する。この理由は, 大きな容量を有する長距離線路を高電圧で充電した場合, プラズマに投入されるエネルギーが過剰になり, その結果として NO の再生成反応が引き起こされているためである。50m 単一線路の場合も電圧が高い領域において除去率が低下しているが, これも同じことが原因だと考えられる。

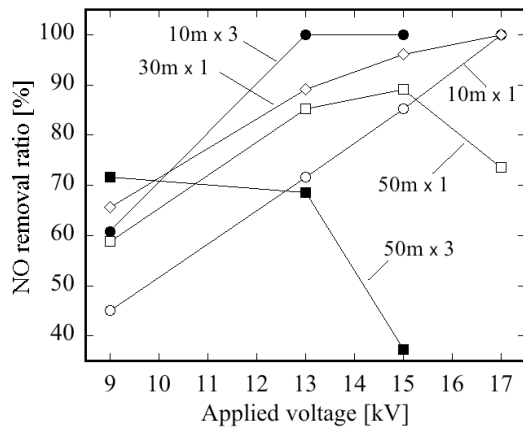


Figure 3 Relations between NO removal ratio and applied voltage for various cables with 2mm electrode-gap.

それぞれの長さの単一線路において13kVの反転パルスを印加した時の電圧、電流、発光、電力波形を図4(a)-(c)に示す。電圧波形は、反転を繰り返す度に徐々に減衰している。電力波形から、充電エネルギーは初回反転時だけでなく、それに続く反転時においても消費されていることがわかる。各ケーブルにおける E_1/E_{all} を比較したところ、ケーブルの合計長さの増加と共に E_1/E_{all} が低くなる傾向が認められた。このことは、短いケーブルでは初回反転時に放電は進展するものの、その後の減衰振動過程における放電の広がり小さいことを意味している。図5は、各ケーブルにおけるNO除去率と除去効率との関係を示している。除去効率は、50m 並列線路の場合を除くと除去率の増加に伴って低下した。ここで注目すべきは、ケーブルが短いほど除去効率が高いという事実である。10m 単一線路におけるNO除去率85%時の効率は35g/kWhであり、除去率100%時の効率は20g/kWhであった。以上の結果から、ケーブルが長くなり充電エネルギーが高くなることで、 E_1/E_{all} が低くなり放

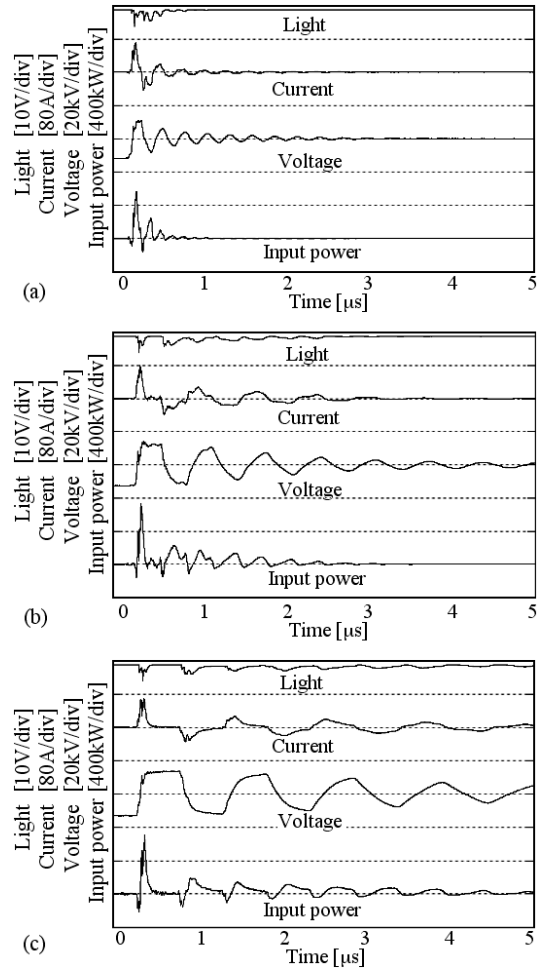


Figure 4 Monitor signals in single connection of the cable for (a) 10m, for (b) 30m and for (c) 50m.

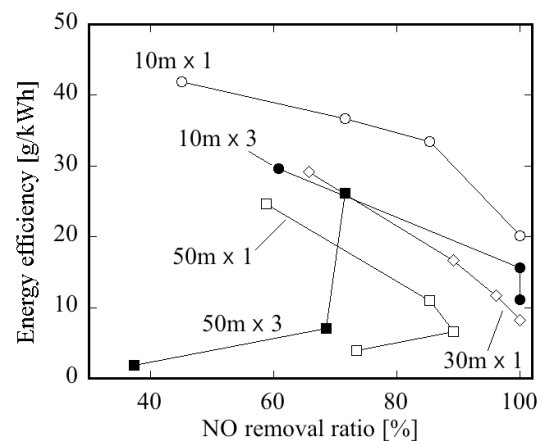


Figure 5 Relations between energy efficiency and NO removal ratio for various cables with 2mm electrode-gap.

電の繰り返しが増え、その結果、除去効率が低くなっていることがわかる。すなわち、短いケーブルを用いて少ないエネルギーで幅の短い極性反転パルスを印加することがNO除去の高効率化につながると説明できる。

図6は、10mのケーブルを用いた場合の、各電極間距離におけるNO除去率と印加電圧の関係である。単一線路、並列線路ともに、電極間距離が短い場合の方がNO除去率は高いことがわかる。この理由として、ギャップ長を短くすることによって電界強度が高くなり、同じ印加電圧の場合でも初回反転時の放電の広がりが大きくなるためと思われる。除去率と除去効率の関係を図7に示す。単一線路、並列線路ともに、ギャップ長を短くした場合の除去効率が高くなった。特に10m単一線路の場合、除去率55%において除去効率は110g/kWh、除去率100%において34g/kWhであった。

3-2. レーザ照射およびパルス放電によるススの除去

図8は、軽油の燃焼により生じたススの電子顕微鏡写真である。直径100 μ m程度の球状のススが形成されているのがわかる。このススが付着した燃焼容器出口の石英管にレーザーを照射することにより、付着したススの除去を試みた。レーザー光をレンズで集光せずに照射しても石英管内のススは除去されなかったのに対して、レンズを用いて管の壁面にレーザーの焦点を合わせた場合に、付着したススを除去することができることが目視にて確認された。レーザー照射中に石英管を通過したススを採取して、粒径の変化を電子顕微鏡で観察したところ、石英管を通過前と通過後との間で、粒径の顕著な違いは認められなかった。ただしここでは、採取されたススが必ずしもレーザーの照射領域を通過したものかどうか不明なので、浮遊す

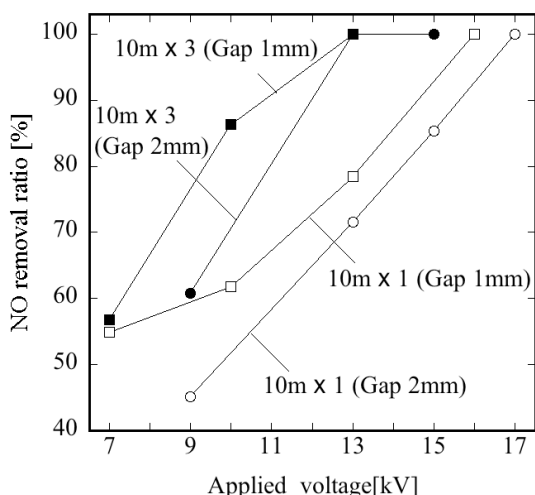


Figure 6 Relations between NO removal ratio and applied voltage with 10m-cable for 1mm and 2mm electrode gap.

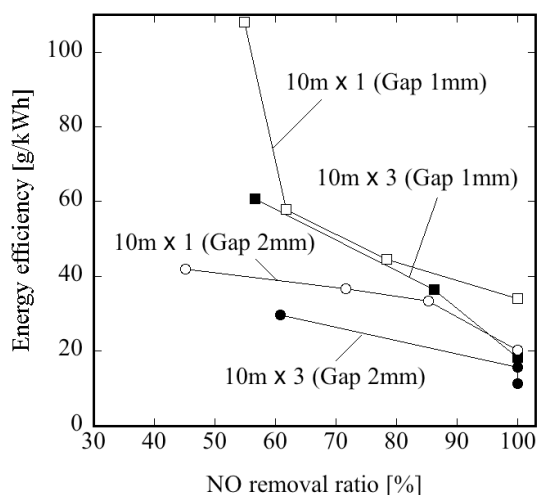


Figure 7 Relations between energy efficiency and NO removal ratio with 10m-cable for 1mm and 2mm electrode gap.

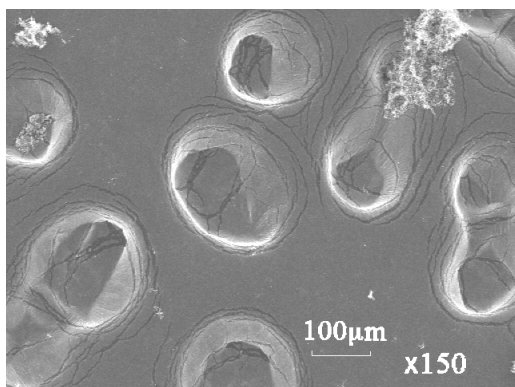


Figure 8 SEM photograph of soot.

るススの除去に対するレーザ照射の効果が無いとの結論付けはできない。いずれにせよこれらの結果は、ガラスに付着したススを除去する方法として本手法を用いることが可能であることを示している。プラズマ反応器内での交流沿面放電は、バリア表面へのススの付着によりその進展が著しく抑制されてしまうことが知られている。すなわち、放電とレーザ照射との併用による放電処理能力の安定化が期待できる。

次に、ススの混じった模擬排ガスをおよそ5分間流し続けて、反応器内壁にススを十分付着させた後、燃焼を止めた状態のもとで供給される模擬排ガスに対して放電処理を行

った。この時、5分間隔で電圧の印加と休止を繰り返しながらプラズマ反応器出口でのCO₂濃度を計測した。50m並列線路において印加電圧を段階的に上昇させながら反転パルスを印加した場合における二酸化炭素濃度の時間変化を図9に示す。放電処理の実行中は、微量ながらもCO₂が検出されているのに対して、放電休止期間にはほとんど検出されていない。図10は、試験終了後におけるバリア表面に付着したススの写真である。放電の伸びた領域に沿って、バリア表面に付着していたススが除去されているのがわかる。これらの結果から、極性反転パルスの印加によりススの気化が引き起こされることは明らかである。これに対して、

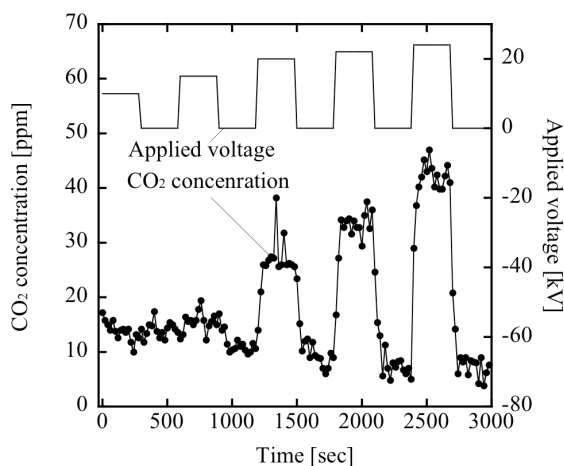


Figure 9 Temporal changes in CO₂ concentration during application of 50%-duty voltage with stepwise increasing.

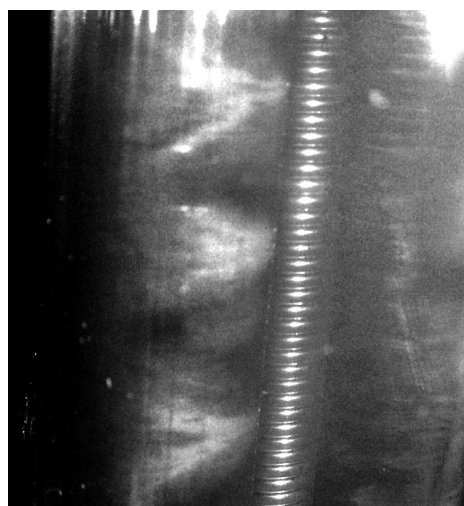


Figure 10 Photograph of barrier surface with soot after the discharge treatment using 50m-cables in parallel connection.

10m並列線路において同様の処理を実施したところ、放電処理時と休止時との間で二酸化炭素の検出量にほとんど差は認められなかった。これらの事実から、NOの酸化処理には短いケーブルが有効であるのに対して、ススの除去には長いケーブルが有効であることがわかる。すなわちススの除去にはストリーマ放電よりもアーク放電が有効であるとみなされる。短いケーブルを用いて幅の短い極性反転パルスを印加した場合には、形成されるプラズマ内の電子温度は高いものの分子温度は低いため、熱を要するススの気化には不向きである。これに対して、長いケーブル内での進行波の往復により幅の長いパルスが反転を繰り返した場合には、前述したように分子温度の上昇が顕著となり、結果としてススの燃焼が引き起こされていると説明できる。以上の結果は、NOの酸化反応とススの燃焼反応を同一場所で同時に行うよりも、それぞれに適した長さのケーブルを用いてNOの酸化反応とススの燃焼反応を順序立てて引き起こす方が良いことを示している。今後はこの特徴を利用して、長さの異なる複数のケーブルをシステムに組み込んだ状態でそれぞれの反応を選択的に促進する方法について検討する予定である。

4. まとめ

バリア放電型プラズマ反応器に印加する極性反転繰り返しパルス電圧の出力条件を変えて、模擬排ガス中のNOの除去実験と、ススの除去実験を行った。さらにレーザアブレーションによるガラス表面に付着したススの除去を試みた。得られた結果を以下に要約する。

(1) パルス形成線路を短くして極性反転パルス電圧の振動周波数を高めることにより、NOの除去効率が向上した。長さ10mの同軸ケーブルによる単一線路を用いた場合、除去率55%において除去効率は110g/kWh、除去率100%において34g/kWhを得た。

(2) パルス形成線路の充電エネルギーが高くなるほど、繰り返しパルスの減衰振動過程の後半に消費される放電エネルギーの割合が高くなった。また、この割合が高くなるほどNOの除去効率は下がった。

(3) レーザからの出力光の焦点をガラス管の壁面に合わせることによって、付着したススの除去が可能であることを確認した。

(4) 長いパルス形成線路を用いて十分高い電圧を印加することによりアーク状の放電を引き起こすと、ガラス表面に付着したススの気化が促進されることを確認した。

謝辞

本研究の遂行に対して多大なる助成をしてくださったJFE21世紀財団に心より感謝の意を表します。

参考文献

- (1) T. Hammer, S. Broer and T. Kishimoto: "Pulsed Excitation of Silent Discharges for Diesel Exhaust Treatment", *J. Adv. Oxid. Technol.*, Vol. IA-22, No. 4, pp. 368-374 (1999)
- (2) 浪平隆男, 王斗艶, 塚本俊介, 勝木淳, 秋山秀典: 「パルスパワーを用いた NO_x 処理におけるガス組成の影響」, 電気学会論文誌 A, **119**, 10, pp. 1190-1195 (1999)
- (3) T. Namihira, S. Tsukamoto, D. Wang, S. Katsuki, R. Hakam, H. Akiyama, Y. Uchida and M. Koike: "Improvement of NO_x Removal Efficiency Using Short Width Pulsed Power", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 28, No. 2, pp. 434-442 (2000)
- (4) 吉岡芳夫: 「各種非熱平衡プラズマによる排ガス浄化技術の適用法と相互比較法」, 電気学会論文誌 A, **122**, 7, pp. 676-682 (2002)
- (5) 高木浩一: 「低温プラズマによる排ガス中の NO_x 除去」, 電気学会論文誌 A, **124**, 5, pp. 351-355 (2004)
- (6) K. Kadowaki, K. Yamaga, S. Nishimoto and I. Kitani, "Effect of Pre-Charging to Plasma Reactor on Repetitive Barrier Discharges Produced by Reciprocal Traveling Wave Voltage Pulse", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 32, No. 5, pp. 1835-1842 (2004)
- (7) K. Kadowaki, S. Nishimoto and I. Kitani: "Repetitive Discharges in a Corona Reactor Produced by a Reciprocal Traveling Voltage Pulse in a Coaxial Cable", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, Part 2, No. 6-B, pp. L688-L690 (2003)
- (8) 山賀圭介, 門脇一則, 西本榮, 木谷勇: 「ケーブル内進行波の往復による繰り返し反転パルス放電を用いた NO 除去」 電気学会論文誌 A, **124**, 11, pp. 987-992 (2004)

本研究に関する発表論文

- (1) K. Kadowaki, Y. Suzuki, H. Ihori and I. Kitani, "Removal of NO from Simulated Fuel Gas Using Pulsed Barrier Discharges Caused by Direct Grounding of Short Cable", *Proc. of the Asian Conf. on Electrical Discharge*, Vol. 1, P-2-29, pp. 1-4 (2006. 10)
- (2) 鈴木啓顕, 門脇一則, 井堀春生, 木谷勇: 「極性反転ナノ秒パルスによるバリア放電を用いた NO_x 除去の高効率化」 電気学会研究会資料, **ED-06-77~85**, pp. 1-6 (2006. 11)
- (3) 松田栄司, 門脇一則, 西本榮, 木谷勇: 「極性反転パルス放電による NO の酸化処理に対する高速繰り返しの影響」 電気学会論文誌 A, **126**, 12, pp. 1211-1217 (2006. 12)
- (4) 鈴木啓顕, 門脇一則, 西本榮, 木谷勇: 「極性反転繰り返しパルスによるネジ電極型バリア放電を用いた NO 除去の高効率化」 平成 19 年電気学会全国大会講演予稿集 (2007. 3)