

コロナ放電による NO の分解*

大 畠 克 章^{*1}, 齊 藤 正 浩^{*2}, 新 井 雅 隆^{*2}

NO Reduction in a Corona Discharge Field

Katsuaki OHATA, Masahiro SAITO and Masataka ARAI^{*3}^{*3}Department of Mechanical System Engineering, Gunma University,
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma, 376-8515 Japan

The object of this study is to reduce nitrogen oxide using a DC corona discharge. The mixture of (N₂+O₂+NO) was used as the sample gas. After the mixture was passed through the reactor in which corona discharge field was formed, the gas collected at the exit of the reactor using a sampling bag. The components such as NO, NO₂ and N₂O etc. were analyzed with FT-IR and NO_x meter. It was found that the characteristics of NO reduction by corona discharge differed remarkably whether or not the oxygen was existing in the mixture. From the measurement of spectrum of light emission by corona discharge in N₂ or (N₂+O₂) atmospheres, several N₂ bands were detected. In the case of N₂ atmosphere, the process of NO reduction was mainly controlled by N₂ radical produced in the corona discharge field. On the other hand, in the case of (N₂+O₂) atmosphere, NO converted to NO₂ by ozone which yielded by corona discharge.

Key Words: Nitrogen Oxide, NO Reduction, DC Corona Discharge, Ozone, Active Nitrogen

1. 緒 言

近年, 大気汚染や地球温暖化等の環境問題が取り上げられており, その中でも環境汚染物質である窒素酸化物(NO_x)の低減と除去は緊急課題となっている。NO_xを低減させる方法には大別して2種類ある。一つは, 希薄予混合燃焼や排ガス再循環(EGR)などにより, またはそれらの組み合わせなどで燃焼状態を改善し, 燃焼器からのNO_x排出そのものを減少させる方法である。もう一つは, 放電化学反応法, アンモニアによる還元, 触媒による分解, 化学物質などで発生後のNO_xを分解除去する方法である。

放電化学反応法における放電形式には, 主として非平衡プラズマ, グロー放電, アーク放電, 無声放電, コロナ放電, 高周波放電などがあり⁽¹⁾⁽²⁾, これらの放電を利用したNO_x除去に及ぼすガス成分や電極形状などの影響ならびにシミュレーションなど様々な研究が行われている^{(3)~(22)}。Mizunoら⁽³⁾は, 湿式反応管で低温プラズマ

を用いてNOをN₂とO₂に分解し, さらに残りのNOを水に吸収して除去できることを報告している。山本ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾は, 交流電界により形成される非平衡プラズマと化学反応プロセスを併用することで, 模擬排ガス中の窒素酸化物の処理を行なった。その結果, 窒素酸化物をほぼ100%除去することが可能で, 運転コストも従来の窒素酸化物除去技術の1/10以下であると報告している。森棟ら^{(6)~(8)}は, 直流コロナ放電を用いてN₂に放電処理して生成されるNラジカルをNOと混合することにより, 初期濃度に対して10%程度NOが還元, 除去されると報告している。また, ディーゼル排ガスにコロナ放電を行なうことにより, 効率的なNO_xの除去と粒子状物質(PM)の同時除去を行った。伊藤ら⁽⁹⁾は, グロー放電を用いてNO₂の解離反応を起こし, そのときNO₂を封入した密閉容器内の圧力変化と発光スペクトルの測定から, NO₂の解離過程を検討している。さらにDorsら⁽¹⁰⁾は, 湿式パルスコロナ放電により生成するラジカルを利用し, NO_xを硝酸に酸化させて回収してNO_xの除去を行なっている。浪平ら⁽¹¹⁾は, パルスパワー放電を用いたNO_x処理において, ガス成分中の水分や酸素の影響を調べた。その結果, 水分が存在する場合はH₂Oが解離して, OHはNOの生成, HはNO₂の還元反応を引き

* 原稿受付 2002年3月14日。

^{*1} 群馬大学大学院。^{*2} 正員, 群馬大学工学部(☎376-8515 桐生市天神町1-5-1)。

E-mail: arai@me.gunma-u.ac.jp

起こす。また、酸素が存在する場合は、放電場で多量の O や O₃ が生成され NO を酸化するとして、水分や酸素の存在下における NO_x 除去のメカニズムの検討を行った。Takaki ら⁽¹²⁾は、誘電体バリア放電による NO 除去に及ぼす酸素濃度や電極形状の影響を調べ、放電によって生成するオゾンが NO 除去に支配的であることを示した。Gasparik ら⁽¹³⁾は、直流コロナ放電による NO 除去に対する放電電極の材質およびその表面状態の影響を調べた。

このように、放電技術を利用した NO_x 処理に関する研究は数多くなされており、放電化学反応による窒素酸化物の分解・除去に関するメカニズムが放電場のガス成分と関連させて検討されてきた。本研究では、直流コロナ放電による NO_x 分解について、ガス中の酸素の有無が NO や NO₂ の挙動にどのように影響するかを酸素濃度を 0~20% の範囲で変化させて定量的に調べた。さらに、コロナ放電場の発光スペクトルおよびコロナ放電によって生成されるオゾン濃度と酸素濃度や極性の関係を調べることで放電による NO_x 除去の基本的なメカニズムを調べることを目的とした。

2. 実験装置および方法

実験装置の概略を図 1 に示す。反応管にはパイレックス製ガラス管(外径 35mm, 内径 27mm, 長さ 500mm)を用い、両端は絶縁のためジュラコン製の栓を施した。中心電極には線径 0.28mm の銅線を、外周(接地)電極には線径 0.45mm のステンレス線を約 6mm のピッチでコイル状に巻いて反応管の内面に沿って設置した。電源には直流高電圧供給装置(SPELLMAN 社製, SL-150)を使用し、中心電極に正または負の電圧(最大±15kV)を印加した。正電圧(positive potential)を印加したときを正コロナ放電、負電圧(negative potential)を印加したときを負コロナ放電とする。電流は接地側の回路中の電流計で測定した。

実験に用いた模擬ガスは N₂, O₂, NO の混合ガスである。各々のガスは、精密ニードルバルブ付流量計(小島製作所製, RK1250)により流量を調整した後、混合器を通して反応管に導かれる。混合ガスの全流量は $Q = 0.5 \sim 10$ L/min の範囲で実験を行った。 $Q = 1.0$ L/min の場合の S.V. 値は 210 h^{-1} であり、単純な一次元流が生じていると仮定すれば、反応管内の滞留時間は 17 秒となる。混合ガスは N₂ ベースで、酸素濃度を O₂ = 0~20% の範囲で変化させ、初期 NO 濃度 [NO] は標準ガスを希釈して調製した。[NO] = 約 100ppm と約 500ppm について実

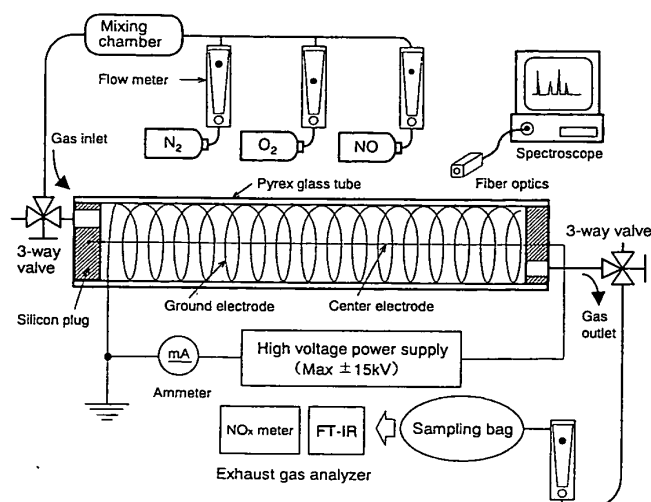


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

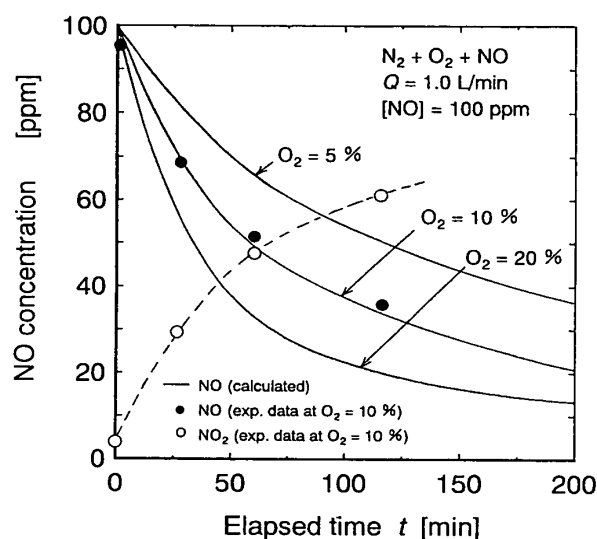


Fig.2 Variation of NO concentration with time for oxidation reaction ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$)

験を行った。以下本文中では表現を簡潔にするため単に 100ppm, 500ppm と称する。混合ガスは反応管に流入し、コロナ放電処理した後に反応管出口でサンプリングバッグに採取され、FT-IR エンジン排気ガス測定装置(堀場製作所製, MEXA-4000FT)および自動車排気ガス分析装置(東芝ベックマン社製, CAREX-16EO)で分析した。分析した成分は NO, NO₂ および N₂O で、本研究ではそれらの和を NO_x (= NO + NO₂ + N₂O) とした。

酸素の存在する雰囲気では、NO は常温でも酸素によって酸化され徐々に NO₂ に変化する。NO の酸化反応 ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$) の計時変化を図 2 に示す。図中の実線は、NO の酸化反応における反応速度定数 $k_f = 4.0 \times 10^9 \text{ [cm}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}]$ として求めた計算値⁽²³⁾であり、NO

濃度は時間とともに減少する。●記号は $O_2 = 10\%$ における NO 濃度の実測値である。この結果から計算値と実測値はほぼ一致していることがわかる。また NO が減少するにつれて NO_2 (○記号) の濃度が増加していくことから、NO は酸素によって緩やかに酸化されて NO_2 に変化していると考えられる。本研究ではこのような挙動を考慮して、サンプリングバッグによって採取した反応後のガスの計測は、すべて混合開始から 10 分後のガスとして O_2 による NO_2 への酸化の程度が一定 (20秒以内) になるようにした。また、コロナ放電により生成されるオゾン濃度はガス検知管 (ガステック, 18M) を用いて測定した。さらに、コロナ放電による反応管内の発光スペクトルの測定には、光ファイバーを受光部にもつスペクトロメータ (大塚電子社製, PRAS-5000) を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 電圧-電流特性 反応管内の酸素濃度を変化させたときの電圧-電流特性を図 3 に示す。(a) は正コロナ放電, (b) は負コロナ放電の場合である。ここで印は、これより高電圧側ではスパーク放電の領域に移行することを示している。図から、正および負コロナ放電のいずれにおいても、ある印加電圧までは微弱な電流 ($10^{-10}A$ 以下の暗流) の領域が存在する。さらに印加電圧を高くすると、コロナ放電の開始により電流が急激に上昇し始める。印加電圧がさらに高くしていくとスパーク放電が発生するようになる。両図からわかるように、酸素の有無によって電圧-電流特性が異なる。すなわち、酸素の存在する条件 ($O_2 = 5 \sim 20\%$) の電圧-電流特性は、正および負コロナ放電のいずれの場合も ± 7 kV 付近から電流が増加し始め、 ± 13 kV 付近でスパーク放電に至る。これに対して、酸素の存在しない条件 ($O_2 = 0\%$) では、とくに負コロナ放電においては急激な電流増加が -3 kV から生じ、他と比較して低電圧側にシフトし、コロナ放電領域も狭いことがわかる。以上の結果から、 $O_2 = 5 \sim 20\%$ の条件での電圧-電流特性は、極性による差異はほとんどみられなかったが、 $O_2 = 0\%$ の条件では極性によって特性の違いがみられることがわかった。

3.2 コロナ放電による窒素酸化物の変化 (酸素が存在しない場合) 窒素雰囲気 ($O_2 = 0\%$) すなわち酸素が存在しない場合におけるコロナ放電による窒素酸化物の変化を図 4 に示す。横軸は電流値とそれに対応した電圧値スケールも示した。電流値スケールにおいて、図 3 の電圧-電流特性で電流が急激に増加し始める点 ($I \neq 0$) を仮想ゼロ点として [0] と表現した。まず、初期 NO 濃

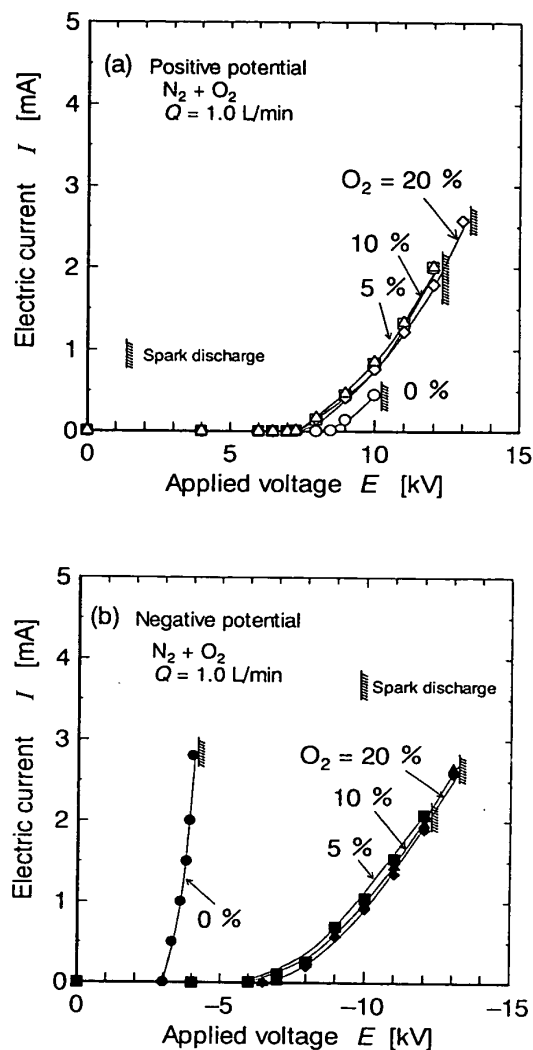


Fig.3 Voltage-current characteristics of corona discharge

度 $[NO] = 100$ ppm の条件で、(a) 正コロナ放電, (b) 負コロナ放電の場合を検討する。両図を比較すると、極性の違いによりコロナ放電の領域が大きく異なるが、いずれの場合も電流の増加に伴って NO は $20 \sim 30$ ppm 程度減少し、逆に NO_2 は 10 ppm 程度の増加がみられた。また、 N_2O は $1 \sim 2$ ppm でわずかであるが生成された。 NO_x 全体の減少割合は初期濃度に対して 20% 程度であった。

次に、 $[NO] = 500$ ppm の条件で検討する。(c) 正コロナ放電, (d) 負コロナ放電の場合を示す。正コロナ放電の方が幾分 NO_x が減少傾向が顕著であり、 $[NO] = 100$ ppm の場合と同様に電流の増加に伴って NO は減少し、 NO_2 は増加する傾向が見られた。また NO_x 全体の減少割合は $5 \sim 10\%$ 程度であった。

3.3 コロナ放電による窒素酸化物の変化 (酸素が存在する場合) 放電場の雰囲気中に酸素が存在する場

合の一例として、 $O_2 = 20\%$ におけるコロナ放電による窒素酸化物の変化を図5に示す。(a)は $[NO] = 100\text{ppm}$ 、正コロナ放電、(b)は $[NO] = 100\text{ppm}$ 、負コロナ放電の場合である。NOを酸素を含む雰囲気と混合させると酸素によるNOの酸化反応が常温でもゆっくり進行する。したがって、初期条件として $NO = 100\text{ppm}$ (実際は 95ppm 前後)かつ $O_2 = 20\%$ のサンプルガスを調査しても反応管手前の混合室にて上記反応が進行し、混合してから10分後に計測したサンプリングバッグ中では $NO \approx 80\text{ppm}$ 、 $NO_2 \approx 15\text{ppm}$ となっていた。前述した窒素雰囲気中での結果と比較して、酸素の存在する条件下では電流の増加によって窒素酸化物に大きな変化が見ら

れた。すなわち正コロナ放電(a)では、電流の増加に伴ってNOは急激に減少し、それに伴って NO_2 は急激に増加して、 $I = 1.0\text{mA}$ 以上でNO、 NO_2 の値はほぼ一定となる。このことから、コロナ放電によりNOが NO_2 に酸化されると考えられる。また、 10ppm 程度の N_2O の生成がみられる。NOx全体としてみると N_2O の生成に相当する濃度だけ増加し、NOはコロナ放電により NO_2 に酸化されただけであると判断できた。一方、負コロナ放電(b)においては、NOの急激な減少と NO_2 の急激な増加が、正コロナ放電の場合より低い電流値($I = 0.2\text{mA}$)で起こることがわかる。そして、電流をさらに増加させると NO_2 は 90ppm 程度のピークを経た後に、 $I = 0.3\text{mA}$

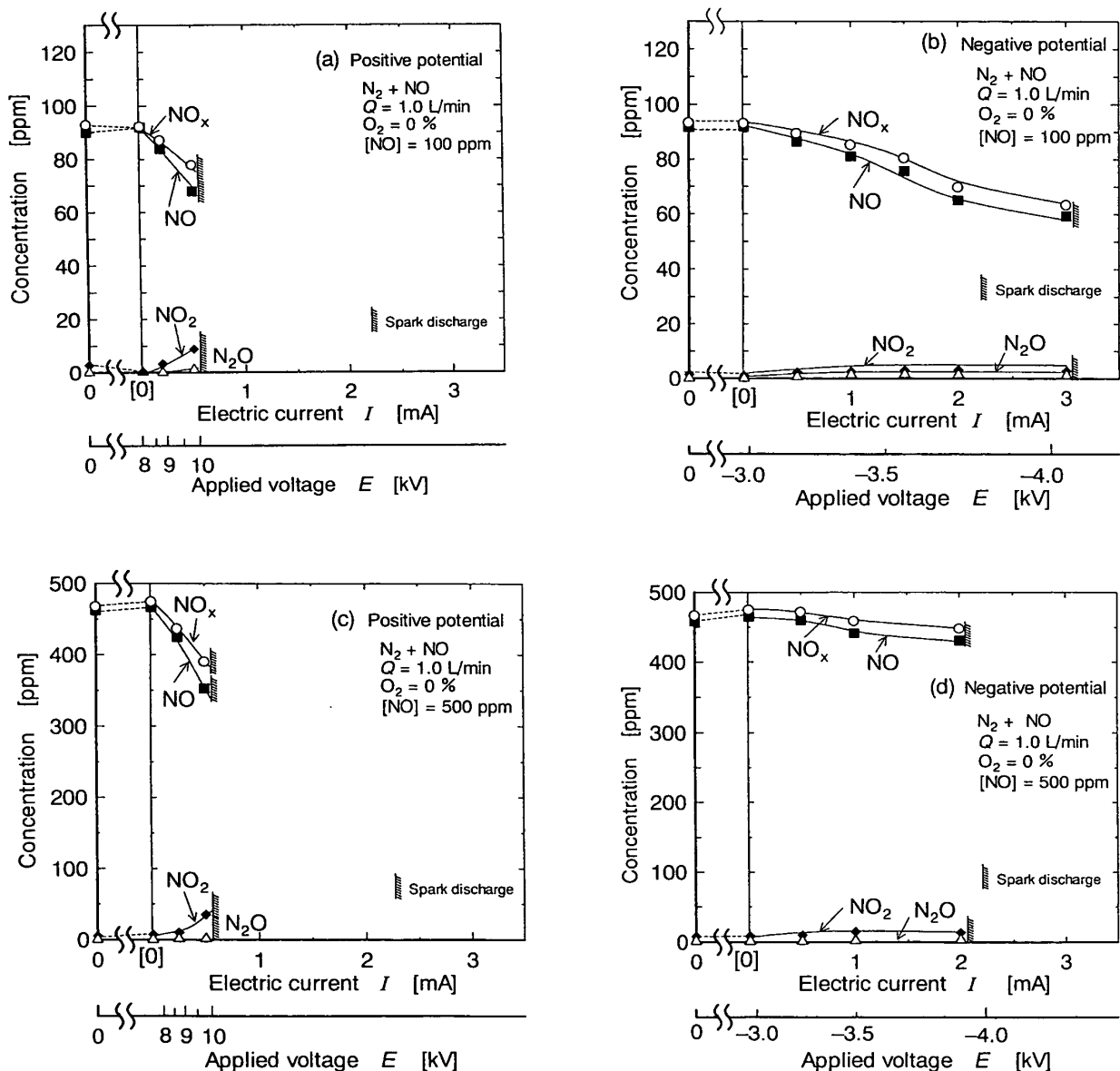


Fig.4 Variation of nitrogen oxide by corona discharge in N_2 atmosphere

付近で急激に減少して $I = 0.5\text{mA}$ で数ppmにまで低下することがわかった。また、 N_2O は電流に伴って増加し、 $I = 2\text{mA}$ で約 30ppm 程度であった。 NO_2 の減少とともに N_2O の生成が増加していることから、 NO_2 から N_2O への転化の可能性も考えられる。

次に、 $[\text{NO}] = 500\text{ppm}$ の場合の結果を(c), (d)に示す。図において、 $I = 0\text{mA}$ でNOが極端に低い値(270ppm)となっているが、これはサンプリングバッグ内に残存する O_2 によってNOが酸化されたためと考えられる。図から、負コロナ放電(d)の方が正コロナ放電(c)よりもNOの分解割合が高いことがわかる。また、 N_2O は正コロナ放電ではほとんど発生が

みられないが、負コロナ放電では約 20ppm 程度の生成がみられた。 NO_x 全体として $10\sim 20\text{ppm}$ の減少がみられた。

以上のことから、コロナ放電による窒素酸化物の分解特性は、放電場に酸素が存在するか否かによってその特性が著しく異なることがわかった。また、窒素酸化物の分解特性に及ぼす極性の影響としては、負コロナ放電の方が正コロナ放電の場合よりもNOの分解に対して効果的であるということがわかった。

3・4 コロナ放電による窒素酸化物の変化(流量を変えた場合) 混合ガスの流量を変えた場合のNO、 NO_2 、 N_2O 、 NO_x の各濃度変化を図6に示す。実験条件は $[\text{NO}]$

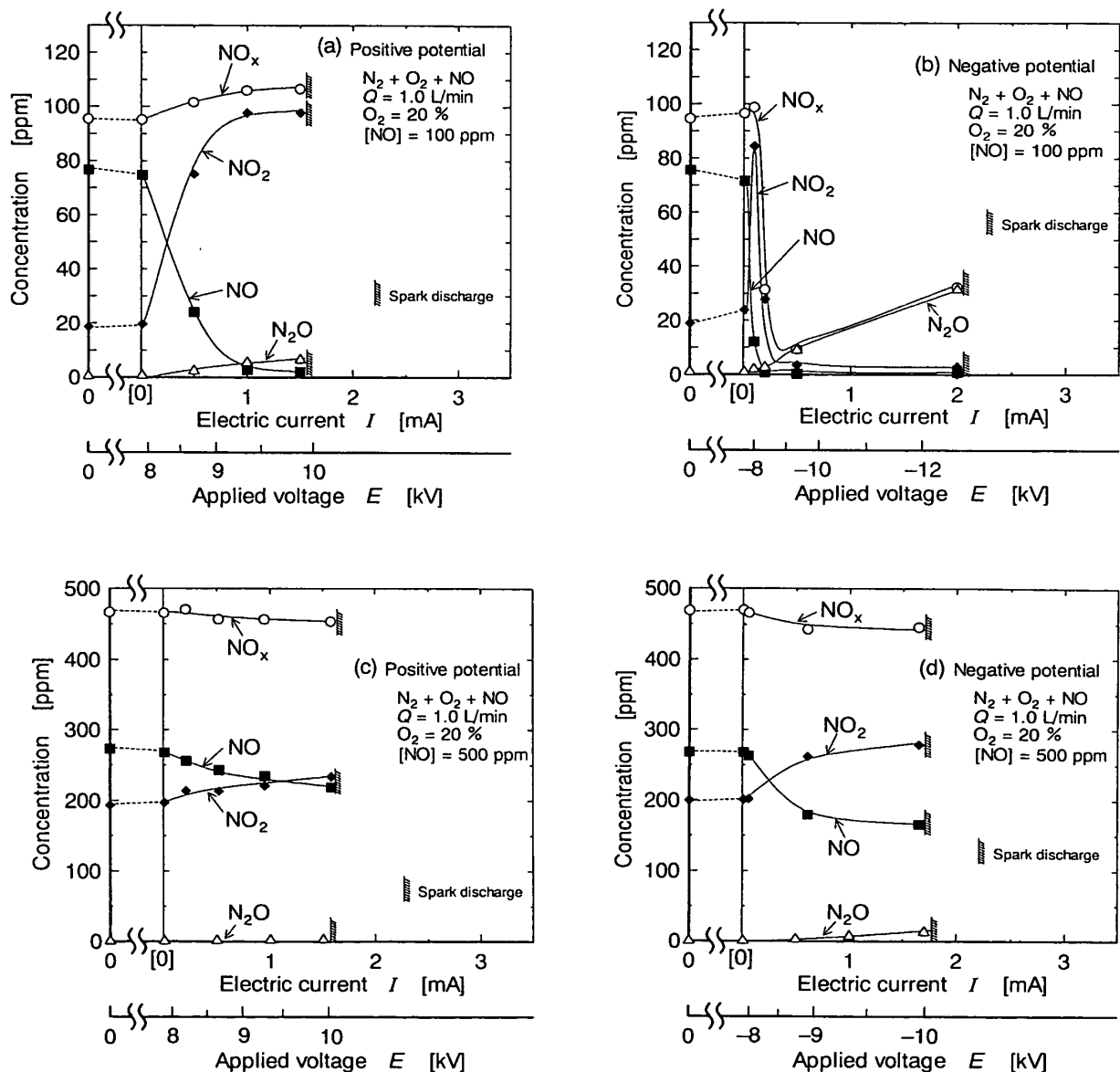


Fig.5 Variation of nitrogen oxide by corona discharge in $(\text{N}_2 + \text{O}_2)$ atmosphere

= 100ppm, $I = 0.5\text{mA}$ である。図から、混合ガス流量が増加するにともなって NO および NO_x は増加し、ある流量以上では NO_x は一定値 (100ppm) となり分解されなくなる。また NO_2 はある流量でピーク値となり、その後ゼロに漸近していくという過程を経る。 N_2O は少流量で生成されて流量の増加とともに単調に減少する。このことは放電状態が同一であるとき、ガス流量が多く、かつ NO 初期濃度が高い場合は滞留時間を長くする必要がある。

3・5 コロナ放電場における発光スペクトル コロナ放電による NO 分解のメカニズムを明らかにするために、酸素が存在する場合としない場合におけるコロナ放電場の発光スペクトルの測定を行った。窒素雰囲気 ($\text{O}_2 = 0\%$) の結果を図7に示す。測定条件は負コロナ放電 ($E = -5.6\text{ kV}$, $I = 1.4\text{ mA}$) である。図からわかるように、窒素雰囲気中でコロナ放電を行ったときは N_2 および N_2^+ の強いバンドスペクトルが現れることから、放電により窒素ガス中の N_2 分子が励起されて解離するものと考えられる。そこで、窒素雰囲気 (酸素の存在しない条件) におけるコロナ放電による NO 分解のメカニズムとして、次のような反応が推測される。

まず、コロナ放電によって励起された活性 N_2 が解離する。



ここで、 e は電子である。生成された N ラジカルによって、



の反応が生じる。窒素雰囲気中での NO の分解は主としてこの反応で進行すると考えられる。また NO_2 および N_2O がわずかに生成されていることから、N ラジカルや (2) 式により生成した O ラジカルが関与して、



の反応も考えられる。

次に、酸素が存在する場合の発光スペクトルの結果の一例として、負コロナ放電 ($E = -13\text{ kV}$, $I = 2.5\text{ mA}$), $\text{O}_2 = 20\%$ の場合を図8に示す。酸素の存在しない場合と同様に N_2 および N_2^+ の強いバンドスペクトルがみられた。このことから、酸素の存在下でもコロナ放電により混合ガス中の N_2 が励起され活性分子になると考えられる。また、酸素分子も励起されて活性酸素になると考えられるが、 O_2 のバンドスペクトルは微弱であり、かつ N_2 のバンドスペクトルと非常に近接しているために検出できなかったものと考えられる⁽⁹⁾。

3・6 コロナ放電により発生するオゾンとの測定

一般に、空気中あるいは酸素の存在下でコロナ放電を行ったときにオゾンが発生することは良く知られており^{(24)~(26)}, そのオゾンの生成過程は高電界での電離作用で発生した電子が酸素分子に衝突して酸素原子を生じ、これが酸素分子と次のように反応してオゾンとなる^{(27) (28)}。

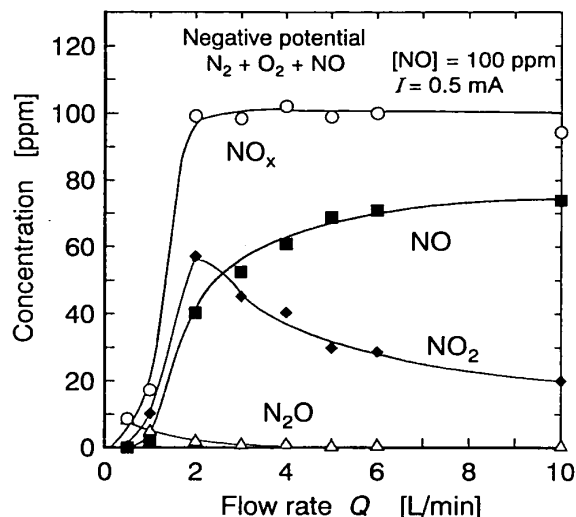


Fig.6 Relation between nitrogen oxide concentration and gas flow rate

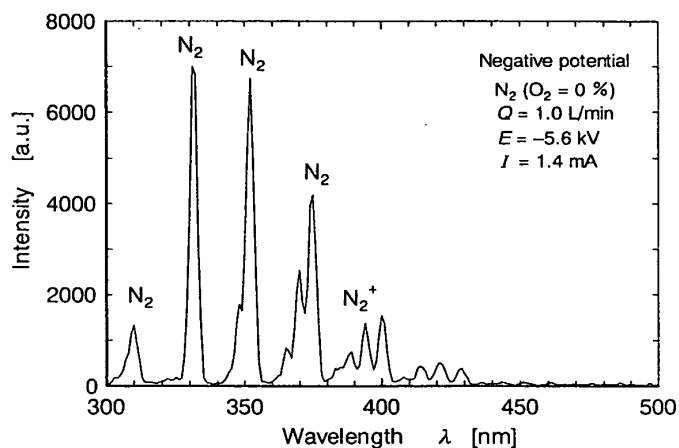


Fig.7 Emission spectra by corona discharge in N_2 atmosphere

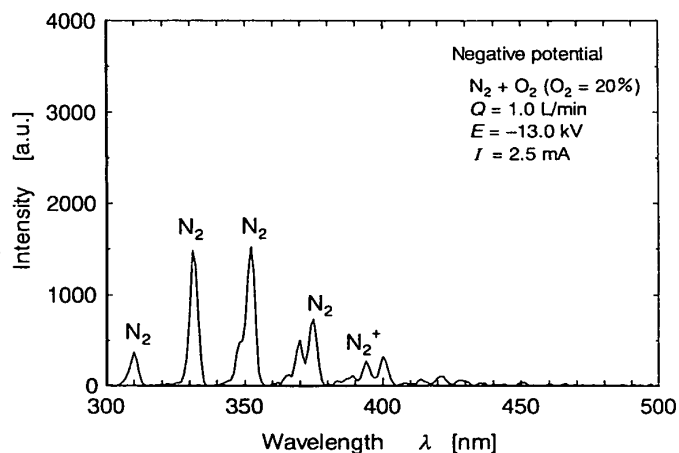
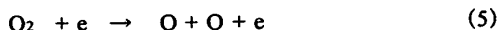
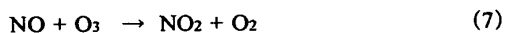


Fig.8 Emission spectra by corona discharge in (N_2+O_2) atmosphere

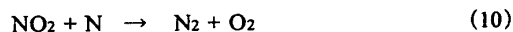


ここで、 e は電子、 M は第三体物質である。このように、コロナ放電時にオゾンが発生するので、NO の分解にオゾンが関係するものと考えられる。図9に酸素濃度を変化させた場合の電流と生成オゾン濃度の関係を示す。(a)は正コロナ放電、(b)は負コロナ放電の場合であり、窒素雰囲気($\text{O}_2 = 0\%$)ではオゾンは生成されず、酸素雰囲気では電流が高くなるほど、かつ酸素濃度が高くなるほどオゾン濃度は増加している。とくに負コロナ放電の場合は正コロナ放電の場合に比べてオゾン濃度のオーダーが1桁高くなることがわかった。放電電力が同一であっても負コロナ放電の方がオゾン濃度が高くなる理由として、負コロナ放電は正コロナ放電に比べて放電現象が単純で安定であること、また電子が電界により加速されて衝突電離作用が行われ、電子数がますます増大するためではないかと考えられるが、今後の詳細な検討が必要である。

以上のことから、酸素の存在下におけるコロナ放電によるNO分解に対しては、オゾンが次のように関与すると考えられる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽²⁹⁾。



また、放電によるNラジカルやOラジカルにより、



などの反応が起きているものと考えられる。

以上のことから、放電場に酸素が存在するときは放電により生成されるオゾンがNOの分解に大きく関与していることがわかった。したがって、図5や図6でNO_x全体が減少する場合では、NOはNO₂に変換された後、(10)式によりN₂に戻る反応がNO_xの分解反応と推測される。

4. 結 言

模擬ガスを用いて、コロナ放電によるNOの分解に関する研究により以下の知見を得た。

(1) 直流コロナ放電によるNOの分解は放電場の雰囲気中の酸素の有無によってNOの分解メカニズムが異なる。

(2) コロナ放電場の発光スペクトルの測定により、活性化したN₂バンドの強いピークが見られた。

(3) 窒素雰囲気($\text{O}_2 = 0\%$)中のコロナ放電ではオゾンは生成されないが、酸素の存在下ではオゾンが発生し、負コロナ放電の場合の生成オゾン濃度は正コロナ放電の場合に比べて約10倍高くなることがわかった。

(4) 酸素の存在しない条件下(窒素雰囲気)における窒素

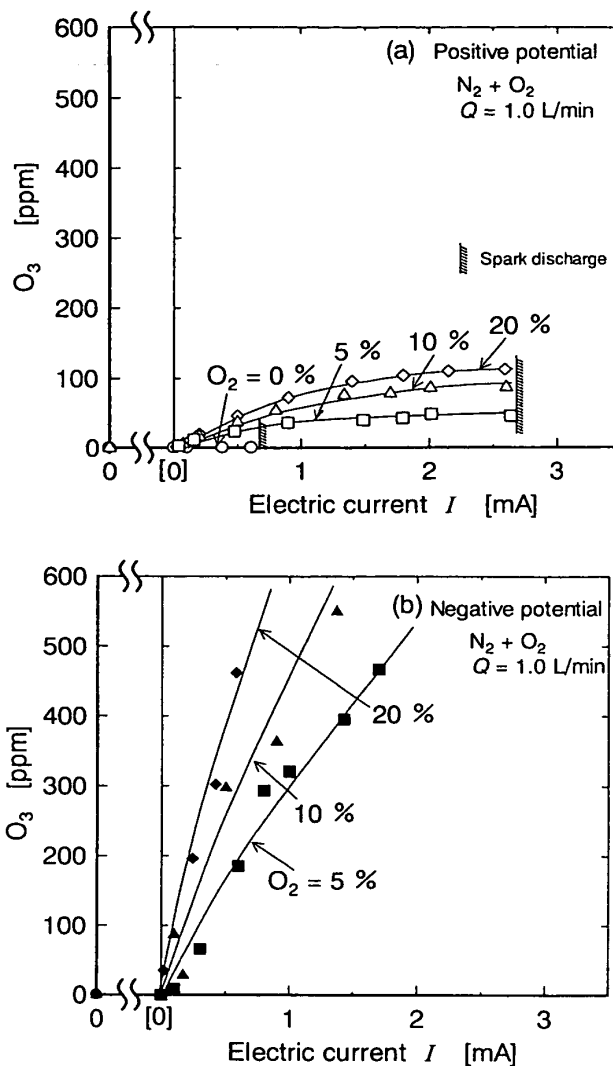


Fig.9 Effect of polarity on ozone yielded by corona discharge

酸化物の分解に関しては、放電により活性化されたNラジカルの作用によりNOが分解される。

(5) 酸素の存在下におけるコロナ放電による窒素酸化物の分解メカニズムは、放電により発生したオゾンが主としてNOの酸化に関与していると考えられる。

本論文では、コロナ放電による窒素酸化物の分解において、雰囲気ガス中の酸素の有無がその分解特性やメカニズムにどのような影響を及ぼすかという基礎的評価を目的とした。しかしながら、実際の排ガスに含まれるCO、CO₂、H₂O、HCなどのガス成分の影響について調べることも今後の課題である。

謝 辞： 本研究を遂行するにあたり、実験に協力いただいた本学機械システム工学科の吉永摂理君に謝意を表します。

文 献

- (1) 小田, 静電気学会誌, 19-4 (1995), 283-288.
- (2) 水野, 静電気学会誌, 19-4 (1995), 289-295.
- (3) Mizuno, A., ほか 3 名, *IEEE Tans. Ind. Appl.*, 31-6 (1995), 1463-1467.
- (4) 山本・ほか 3 名, 静電気学会誌, 24-4 (2000), 208-212.
- (5) 山本・ほか 3 名, 機論, 66-646, B(2000), 1501-1506.
- (6) 森棟・塚越, 機論, 60-576, B (1994), 2931-2936.
- (7) 森棟・ほか 2 名, 機論, 61-591, B (1995), 4201-4206.
- (8) 森棟・木下, 機論, 66-643, B (2000), 911-918.
- (9) 伊藤・ほか 5 名, 電学論A, 116-4, (1996), 312-318.
- (10) Dors, M., ほか 3 名, *J. Electrostatics*, 45 (1998), 25-36.
- (11) 浪平・ほか 4 名, 電学論A, 119-10 (1999), 1190-1195.
- (12) Takaki, K., ほか 2 名, *IEEE Tans. Plasma Sci.*, 27-4 (1999), 1137-1145.
- (13) Gasparik, R., ほか 3 名, 電学論A, 119-7 (1999), 931-937.
- (14) 大塚・ほか 2 名, 静電気学会誌, 9-5 (1985), 346-351.
- (15) 占部・ほか 3 名, 静電気学会誌, 12-5 (1988), 354-359.
- (16) 恩田・ほか 2 名, 機論, 60-575, B (1994), 2607-2613.
- (17) 加藤・ほか 3 名, 電学論D, 115-8, (1995), 1046-1053.
- (18) 宮本・ほか 5 名, 電学論A, 116-8, (1996), 678-683.
- (19) 黄・ほか 4 名, 電学論A, 117-10, (1997), 1034-1039.
- (20) 浦島・ほか 2 名, 電学論A, 118-4 (1998), 347-352.
- (21) 川田・ほか 6 名, 電学論A, 120-5, (2000), 547-552.
- (22) Higashi, M., ほか 3 名, *IEEE Tans. Plasma Sci.*, 20-1 (1992), 1-11.
- (23) 日本機械学会編, 技術資料 - 燃焼に伴う環境汚染物質の生成機構と抑制法 -, (1980), 12.
- (24) 太田・ほか 3 名, 静電気学会誌, 20-1 (1996), 42-48.
- (25) 大久保・野本, 静電気学会誌, 19-5 (1995), 369-374.
- (26) 増井・ほか 4 名, 静電気学会誌, 22-2 (1998), 98-101.
- (27) 伊藤, 静電気学会誌, 24-3 (2000), 120-124.
- (28) 高倉・ほか 4 名, 静電気学会誌, 25-2 (2001), 101-104.
- (29) Gasparik R., ほか 2 名, *SAE Paper Series*, 2002-01-1661 (2002).