



コロナ放電による排ガス成分の変化の推測に関する研究

案納, 俊
平井, 彩加
段, 智久
浅野, 一朗

(Citation)

神戸大学大学院海事科学研究科紀要, 20:1-6

(Issue Date)

2023

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/0100482729>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100482729>



コロナ放電による排ガス成分の変化の推測に関する研究 Study on estimation of changes in exhaust gas due to corona discharge

案納 俊¹, 平井 彩加², 段 智久¹, 浅野 一朗¹
Shun Anno, Ayaka Hirai, Tomohisa Dan, Ichiro Asano

¹神戸大学大学院海事科学研究科

²神戸大学海事科学部

¹The Graduate school of Maritime Sciences, Kobe University

²Faculty of Maritime Sciences, Kobe University

(2023 年 4 月 24 日)

Abstract

In recent years, Japanese government has set a goal of achieving carbon neutrality by 2050. Methanation and carbon-free fuels have attracted attention in the development of marine engines. However, methanation requires more space and carbon-free fuel requires lower calorific value. In this study, we focused on the exhaust gas of ammonia fuel, which has a higher calorific value than hydrogen among carbon-free fuels. Exhaust gas of ammonia fuel contains a large amount of nitrous oxide, a greenhouse gas, and its decomposition is difficult in the relatively low temperature exhaust gas of diesel engines. On the other hand, it is known that nitrous oxide can be decomposed by electric discharge. Therefore, this experiment was conducted to estimate the effect of installing electrodes in the exhaust pipe and generating corona discharge in the exhaust gas. As a result, it was found that decomposition of nitrous oxide may not be possible with the atmospheric component alone, and that the shape of the electrodes would need to be changed for discharging in a high-temperature environment.

1. 研究背景

近年、日本を含む多くの国や地域が 2050 年までにカーボンニュートラルを実現する目標を掲げている[1]。よって、船用機関もカーボンニュートラルに向けた開発が進んでいる。現在注目されている技術としては、排ガスの CO₂を回収し燃料として再利用するメタネーション及びカーボンフリー燃料である。しかしながら、メタネーションは CO₂を回収及び貯蔵するスペースが必要であること、カーボンフリー燃料は発熱量やエネルギー密度が炭化水素と比べて小さいなど、船舶に適用するための課題がある。現在、カーボンフリー燃料のなかでは水素燃料やアンモニア燃料が注目されているが、アンモニア燃料は水素燃料と比べてエネルギー密度が高く、自然発火のリスクが小さい。そのため、本研究ではアンモニア燃料に着目した。

アンモニア燃料の課題は発熱量だけではない。アンモニアは燃焼時に亜酸化窒素(N₂O)が多く発生する。N₂O は CO₂に次ぐ温室効果ガスで、化石燃料の燃焼時にも発生する。その場合は主に SO₂との反応や尿素 SCR で使用されるアンモニアの酸化で発生するとされる。現在使用されている船用ディーゼル機関では CO₂の約 10%、尿素 SCR を使用した自動車のガソリンエンジンでは約 20%の温室効果がある[2, 3]。一方で、N₂O 単体雰囲気中において熱や電気エネルギーの付与によって分解できることも知られている[4]。そこで本研究では、コロナ放電による低圧雰囲気中における亜酸化窒素の変化及び温度と放電特性の相関について調べた。その結果について報じる。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 実験装置

本研究では容量が 15 [L], 耐用圧力 5 [MPa], 耐用温度 75 [°C]の圧力容器を用いた。概略図を図 1 に示す。図 1 において、左側にある 2 か所の穴をガスの出入り口とし、上部 2 か所の穴にはフィードスルーを設置して電極と直流電源装置を接続した。下部の穴はボールバルブにて常時封鎖した。コロナ放電は容器内に電極を挿入して発生させた。電極は陽極がピッチ 10 [mm]の鋸刃状、陰極が長方形の平板とし、平行になるように 10 [mm]間隔で交互に 5 枚ずつ設置した。実際に使用した電極を図 2 に示す。

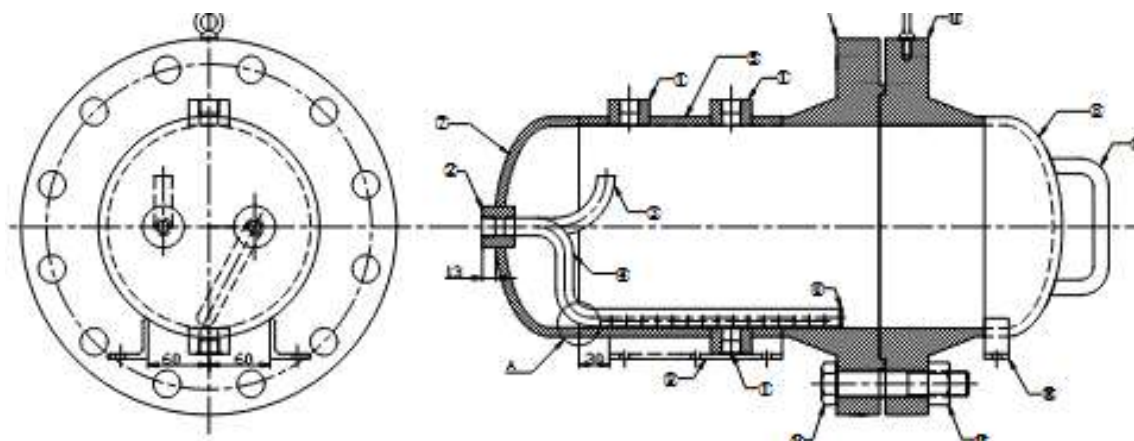
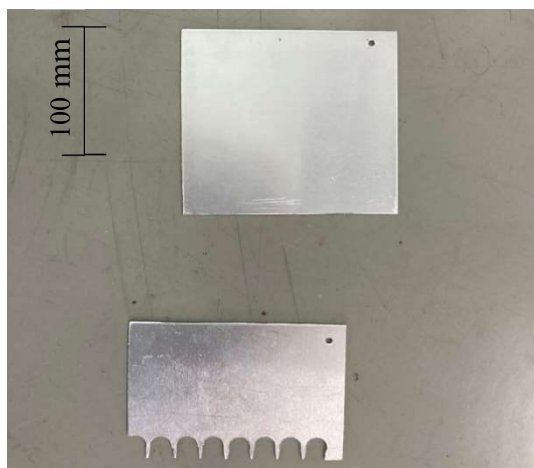
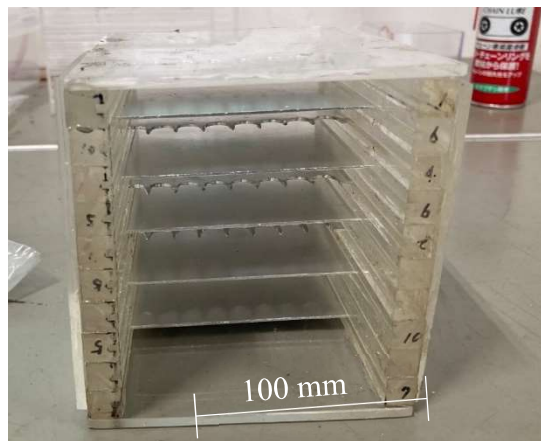


Fig.1 Pressure vessel used in this study



(a) Anode and cathode



(b) Electrode

Fig.2 Electrode used in this study

2.2 コロナ放電による N_2O 変化量の測定

N_2O を含む混合気及び大気にてコロナ放電を発生させ、 N_2O 濃度の変化量を測定した。この実験を以後実験 1 と称する。本実験では N_2O は 3 [ppm]まで窒素に希釈されたガスを使用した。圧力容器内に N_2O が入った窒素ガスをゲージ圧 0.15 MPa になるまで封入した。このとき、大気がすでに 1 [atm]入っているため、大気： N_2O 入窒素は約 2:3 になったと考えられる。よって、使用した N_2O 混合気は N_2O 濃度が約 1.8 [ppm], 酸素濃度が約 8%, 窒素濃度が約 92% となったと考えられる。放電前に N_2O 濃度計測し、圧力容器内が 0.1 MPa になるまでガスを抜いてから放電を行った。放電は直流電源装置にて行

い、電圧は 30 [kV]まで自由に変動するようにしたため、電流値が設定電流値と同じになった。放電前後の N_2O 濃度計測は、サンプリングバッグを経由して大気圧に戻してから N_2O 濃度測定器に通した。実験 1 の装置の概略図を図 3 に示す。実験 1 の実験条件は以下の通りとした。

- N_2O 混合気での放電実験条件

放電時間：5 [分]

設定電流値：0.05, 0.10, 0.20, 0.30
[mA]

- 圧縮空気での放電実験

放電時間：5, 10, 15, 20 [分]

設定電流値：0.20 [mA]

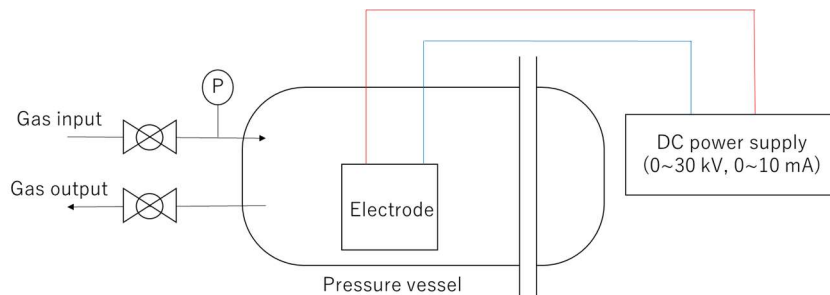


Fig.3 Overall of the experimental

apparatus

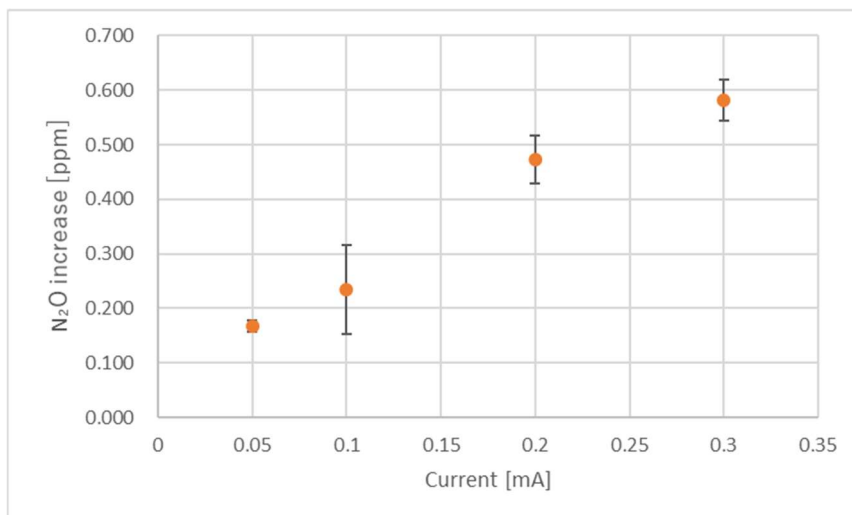
2.3 雰囲気温度と放電特性の相関

図 3 で示した実験装置にシリコンラバーヒータ(300W×2)、断熱材及び熱電対 4 点を圧力容器の外側に設置して容器の加熱を行った。加熱後、容器温度が平衡したのちに圧縮空気を封入し、放電を行った。この実験を以後実験 2 と称する。実験 2 では放電特性を調べるため、放電後の測定 N_2O ではなくコロナ放電で発生するオゾン濃度とした。設定電流値は 0.05, 0.10, 0.20, 0.30 [mA]とした。放電時間は 1, 5 [分]とした。雰囲気温度はヒータの温度設定を変えて調整した。その結果、温度条件は 10, 27, 43, 55 [°C]となった。

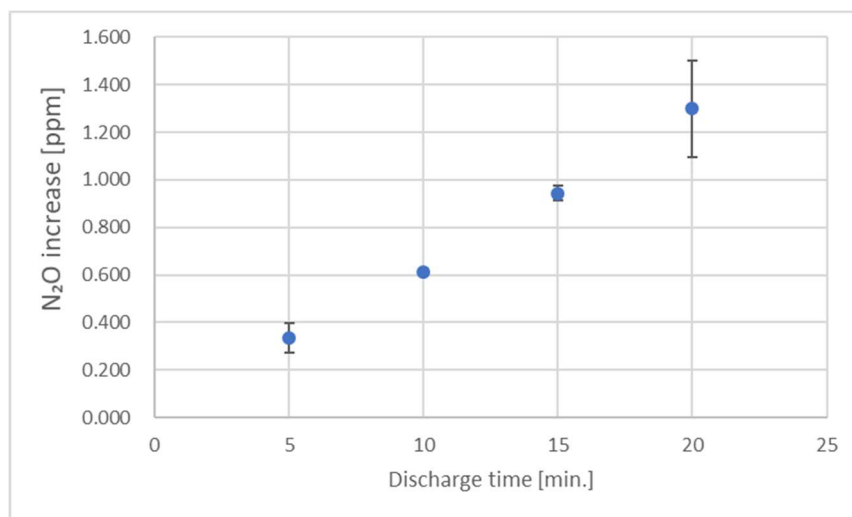
3. 実験結果及び考察

3.1 実験 1 の結果及び考察

実験 1 の結果を図 4 に示す。 N_2O 混合雰囲気及び大気中放電において放電による N_2O の増加を確認した。その増加量は設定電流値及び放電時間と正の相関がみられた。よって、今回の実験条件ではコロナ放電で与えたエネルギー量と N_2O 生成量に正の相関があるといえる。一方で、 N_2O 混合気及び大気の放電時間 5 [分] かつ設定電流値 0.20 [mA]の場合の N_2O 増加量を比較した場合、 N_2O 混合気の増加量が大气の 1.4 倍ほどとなった。このことから、雰囲気中の窒素濃度が高く、酸素濃度が低い場合に N_2O 生成量が大きくなることが分かった。地学の先行研究では、コロナ放電による N_2O の生成過程についてはどのような反応が支配的であるかが分かっておらず、オゾンや NO_x など他の生成物が関与している可能性も指摘されている。現在わかっていることは、大気中の窒素の同位体 ^{15}N の濃度と放電後の N_2O 濃度に正の相関があること、及び酸素の同位体 ^{18}O の濃度と放電後の N_2O 濃度に負の相関があることである[5]。今回の実験では同位体測定はしなかったが、窒素濃度及び酸素濃度がそれぞれの同位体濃度と比例していたと考えた場合先行研究を裏付ける結果となった。



(a) Discharge experiment in N₂O mixture

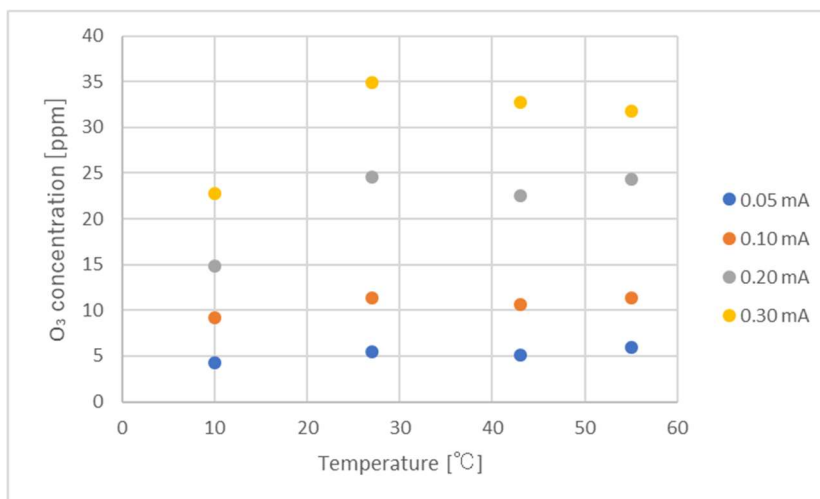


(b) Discharge experiment in compressed air

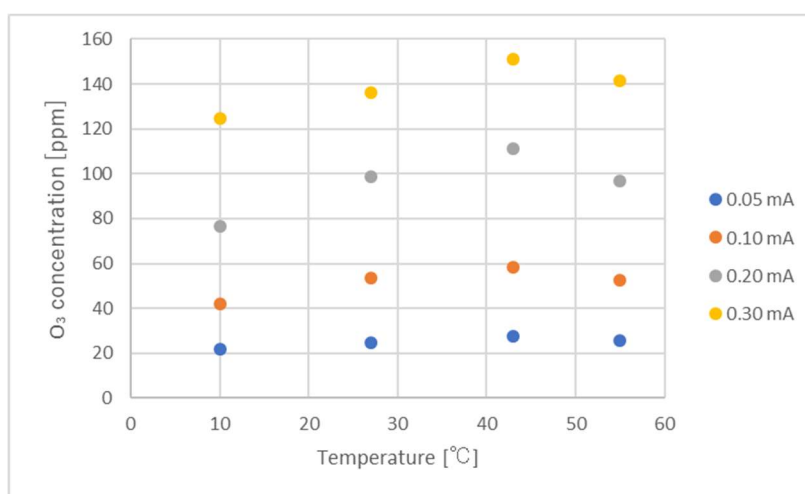
Fig.4 Increase in nitrous oxide by corona discharge

3.2 実験2の結果及び考察

実験2の結果を図5に示す。放電時間が1[分]の場合は温度及びオゾン濃度に強い相関がみられなかった。一方で、放電時間5[分]では43[°C]の場合にオゾン濃度が最大となった。放電時間が1[分]の場合はデータにばらつきが大きい可能性が高いため、今回の実験ではオゾン生成量は雰囲気温度43[°C]近傍に極大値があると考えられる。よって、ある一定の温度から生成されるオゾン量は低下するといえる。その理由としては、まず放電状態が悪化したことが考えられる。雰囲気温度55[°C]の場合は設定電流値0.05[mA]でスパーク放電が頻繁に発生することが確認できた。よって、排気管内でコロナ放電を安定させるために必要な電極間距離が大きくなる可能性がある。また、オゾンは熱や放電による他の生成物によって分解されている可能性もある[6]。このことから高温下でコロナ放電を発生させる場合の電極の性能評価はオゾン濃度以外の比較対象も必要だと考える。



(a) 1 min. discharge



(b) 5 min. discharge

Fig.5 Relationship between compressed air temperature and ozone concentration

4. 結言

本研究では排気管内でコロナ放電を起こした場合の放電特性、及び排ガス成分の変化を推定するための実験を行った。その結果、大気の構成物質だけでは N_2O の分解ができないこと、及び高温下では放電特性が悪化する現象を確認した。一方で、実際の排ガス成分は今回の実験で使用した混合気とは違い、未燃燃料、水、 CO_2 など他の物質の影響を考慮する必要がある。アンモニア専燃ボイラでは高温下において N_2O が H と反応し、窒素に還元されることが知られている[7]。ディーゼル機関ではボイラほどの高温燃焼はできないが、 N_2O と H の反応が発生することが期待できる。 H は水や未燃燃料(HC 及びアンモニア)に放電させるとできる可能性があるため、排気管放電にて N_2O の分解ができる可能性はあると考える。また、高温下での放電特性の悪化については、電極間距離や電極の形状を変更すること、及び放電形態を交流やパルス電流に変更することなどで改善可能だと考える。さらに、高温条件における電極の放電特性はオゾン以外の生成物も監視する必要性がみられた。

参考文献

[1] 国土交通省, 「2050 年カーボンニュートラルを巡る国内外の動き」

https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/sangyo_gijutsu/chikyu_kankyo/ondanka_wg/pdf/002_03_00.pdf

(閲覧日：2023 年 4 月 24 日)

- [2] 鈴木央一, 石井素, 「尿素 SCR における亜酸化窒素の排出及び生成要因に関する考察」, 自動車技術論文集第 40 巻第 4 号, pp.991-996, 2009
- [3] 柳東勲, 西尾澄人, 「ディーゼル機関における燃料成分が亜酸化窒素の排出に及ぼす影響」, 第 83 回マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集, pp.15-16, 2013
- [4] 永井佑弥, 栗田浩之, 川端洋, 和田豊「亜酸化窒素の自己発熱分解開始に至るためのエネルギー量の調査」, 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所発行, 令和元年度宇宙輸送シンポジウム：講演集録, 2020
- [5] Mica C. Smith, Julia M. Carlstad, P. Quinby Hunter, John Randazzo, Kristie A. Boering, 「Nitrous Oxide Formation by Corona Discharge: Isotopic Composition Measurements and Atmospheric Applications」, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 126, e2020JD033927, 2021
- [6] 大塚馨象, 雪竹次太, 下田誠, 「コロナ放電場における一酸化窒素の酸化特性」, 静電気学会第 9 巻第 5 号, pp.346-351, 1985
- [7] 村井隆一, 中塚記章, 東野秀隆, 赤松史光「工業炉におけるアンモニア直接燃焼に関する研究」, 日本燃焼学会誌第 61 巻 198 号, pp.320-325, 2019