

大気圧プラズマによる排ガス浄化技術

神原 信志

1. はじめに

燃焼プロセスなどから排出される窒素酸化物 (NOx) や硫黄酸化物 (SOx) の排出濃度あるいは排出量は、大気汚染防止法や地域協定により規制され、確実な排ガス浄化技術が求められる。わが国の事業用・産業用燃焼設備では、NOx については選択的触媒脱硝法 (SCR) が、SOx については湿式石灰-石膏脱硫法が主に用いられ、高度の環境浄化に寄与している。

NOx/SOx の浄化に対する社会的要求は世界的に高まっており、中小規模の焼却炉や燃焼炉にも適用できる排ガス浄化技術が望まれている。これらの炉では、設置面積や用水供給、設備コストの面から無触媒かつ安価な脱硝・脱硫装置の開発が望まれている。

放電を利用した NOx/SOx の浄化法は、このようなニーズを満たす技術として様々な放電技術と反応器により活発な研究がなされ、コロナ放電や大気圧非平衡プラズマにより、NOx/SOx を除去できることは多くの研究者によって報告されてきた¹⁻³⁾。しかしながら、未だ実用化まで至った放電利用脱硝・脱硫技術はない。これは、放電を用いて大量の排ガス処理をしようとする場合、大きな電気エネルギーを必要とし、単位エネルギーあたりの NOx/SOx 除去量 (エネルギー効率) が実用に見合わないことによる⁴⁾。

著者らは、放電利用の脱硫脱硝法のエネルギー効率を飛躍的に高めるために、還元剤のみを大気圧非平衡プラズマで励起し、それを排ガスに吹き込み、脱硫脱硝を効率的におこなう方法、「ラジカルインジェクション法」を開発している。ここでは、その技術の概要を紹介する。



Environmental Pollution Control Techniques by Atmospheric Plasma
 Shinji KAMBARA (正会員)
 1993年 群馬大学大学院生産工学専攻博士後期課程修了
 現在 岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 准教授
 連絡先: 〒501-1193 岐阜市柳戸1-1
 岐阜大学工学部応用化学科
 E-mail kambara@gifu-u.ac.jp

2011年3月16日受理

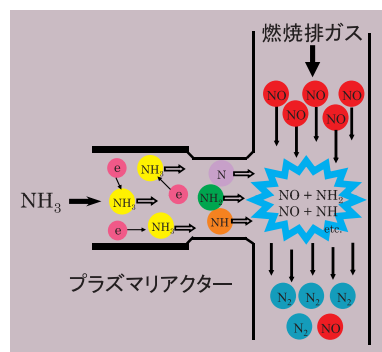


図1 ラジカルインジェクション脱硝法の概念図

2. ラジカルインジェクション法

図1にラジカルインジェクション脱硝法の概念を示す。このシステムでは、従来多くの研究でおこなわれてきたように排ガス全体を放電場に導いて分解除去するのではなく、NOxの還元剤であるアンモニアを大気圧非平衡プラズマ内に通過させ、ラジカル種 (例えばNH₂やNH) を作りだし、それを排ガスに注入してNOを反応除去する方法としている^{5, 6)}。この場合、還元剤の量は排ガス量に対し極めて少なくできるため、プラズマ生成に要する電力を従来法に比較して少なくできる。例えば排ガス中NO濃度を200ppmとすれば、単純には消費電力を1/5000にできる。また、プラズマ反応器中にダストを含む排ガスを通過させなくとも良いため、放電場を安定に保つことができる。

大気圧非平衡プラズマは、一對の電極間に誘電体をはさみパルス高電圧を印加することによって作りだすことができる。この放電形態を誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge: DBD) という。大気圧非平衡プラズマは、実用面から次の特長を有する⁷⁾。

- ・大気圧であるため真空システムを必要としない。
- ・簡単な構造、材質も一般的で装置コストが安価。
- ・高い電子温度ながらガス温度は低く、水冷不要。

図1に示したプラズマリアクターは、誘電体に石英ガラスを用いた同軸二重円筒構造となっている。内管内側にステンレス製の高電圧電極を差し込み、外管表面にステンレ

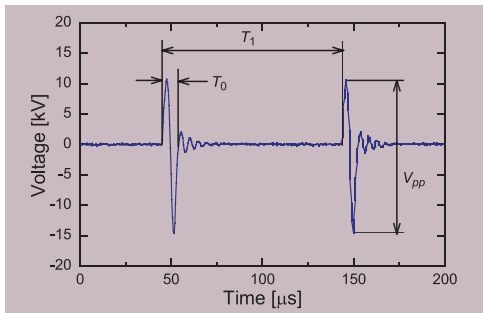


図2 高電圧パルス電源の電圧波形例

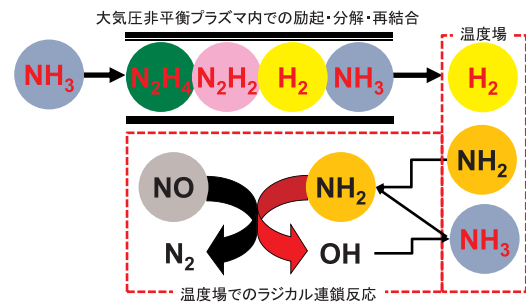


図4 ラジカルインジェクション法の脱硝メカニズム

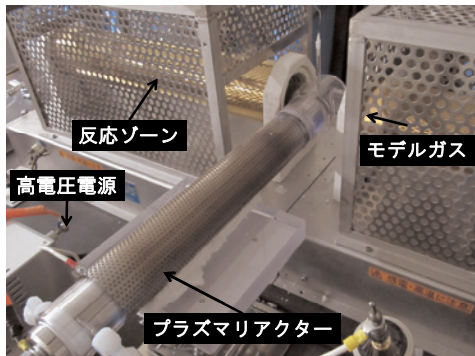


図3 ラジカルインジェクション実験装置

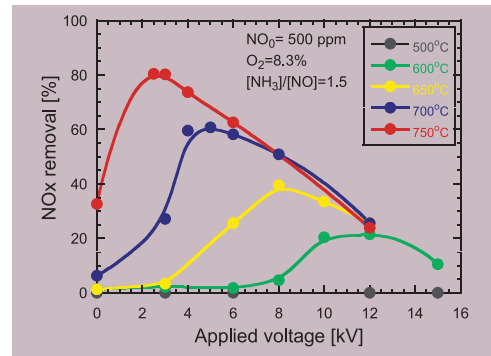


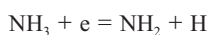
図5 ラジカルインジェクション法の脱硝特性

ス製の接地電極を巻きつけた構造となっている（図3参照）。二重管のすきま（ギャップ）に還元剤を流して、高電圧を印加するとプラズマが生成する。プラズマ点灯電圧は、ギャップ長さやガス種によって異なるが、例えば1.5mmのギャップにアルゴン希釈の0.5%アンモニアガスを流した場合、4kV付近でプラズマが点灯する。図2に印加電圧の波形を例示する。この波形では、印加電圧 $V_{pp} = 25\text{kV}$ 、パルス周波数10kHz、パルス幅 $T_0 = 10 \mu\text{s}$ である。印加電圧と周波数によってプラズマへの投入電力は変化するが、図2の条件で30W程度である。

図3はラジカルインジェクション脱硝実験装置の概観である。手前にプラズマリアクターがあるが、その先端は温度制御された模擬排ガスに直接連結されている。模擬排ガスはNO/O₂/N₂であり、還元ガスは、アルゴン希釈のアンモニアガスである。

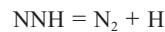
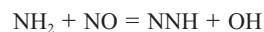
3. ラジカルインジェクションの脱硝機構と特性

大気圧非平衡プラズマにアンモニアガスを通過させると、以下のようにNH_iラジカルが生成する。これらのラジカルの生成割合はプラズマへの投入電力に依存すると考えている。



生成したNH_iラジカルの寿命はマイクロ秒オーダーであり、ラジカルの状態で排ガス中に注入される可能性はわず

かである。NH_iラジカル同士がプラズマ内あるいはプラズマを通過後、N₂H₄、N₂H₂、H₂といった安定種および準安定種を生成し、それらの化学種が排ガスの低い温度場で容易にNH_iラジカルを再生成することで、例えば次の脱硝反応を引き起こすものと考えている。



さらに、この反応で生成したOHがプラズマで解離しなかったアンモニア分子に衝突し、次の反応によりNH₂ラジカルを生成させる。このNH₂ラジカルがまた脱硝反応に寄与する。

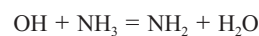


図4にこれらの反応経路を模式的に示す。プラズマで生成した化学種を起点としたラジカル連鎖反応により脱硝反応が高効率で起こっているものと考えられる。

次にラジカルインジェクション脱硝の代表的な特性を示す。図5は印加電圧に対する脱硝率の変化を反応温度（500～750℃）をパラメータとして示した。ここでは、NO初期濃度500ppm、NH₃/NOモル比1.5、酸素濃度8.3%である。500℃では印加電圧 V_{pp} を15kVまで増加させても脱硝は起こらなかった。これはプラズマで生成した化学種が、この温度でNH_iラジカルを生成しないことが理由として考えられる。600℃以上になると脱硝反応がみられるが、特徴的な特性は、ある最適な V_{pp} で最大脱硝率を示すことである。例えば、650℃では $V_{pp} = 8.0\text{kV}$ で最大脱硝率39.5%であった。反応温度が高くなるほど、最大脱硝率は高くなり、最適

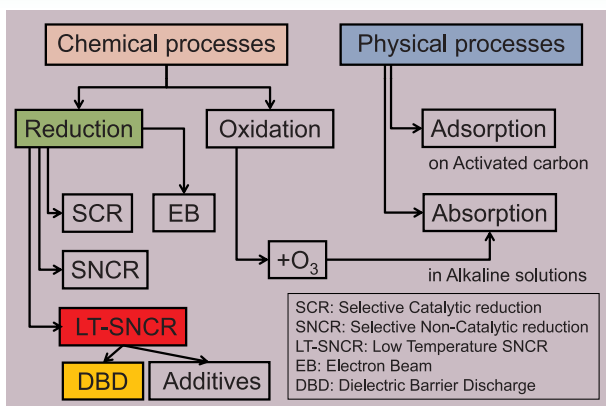


図6 各種脱硝法の分類とラジカルインジェクション法の位置づけ

V_{pp} は低くなった。

選択的触媒脱硝法に対し、触媒を使用せずアンモニアを高温場に吹き込む選択的無触媒脱硝法(SNCR)がある。SNCRは、簡便で低コストな脱硝法として米国や中国で用いられているが、反応する温度域(Temperature window)が850~1175℃と狭いため⁸⁾、脱硝率が低いことが課題であり、Temperature windowを低温側に拡大するために現在も多くの研究がなされている。例えば、アンモニアに加え水素や過酸化水素を添加すると、850℃以下で脱硝反応が開始することが知られている⁹⁾。ラジカルインジェクション法もまたSNCRの一つとして分類できるが、何の添加物も加えずにTemperature windowを低温側に約200℃拡大できる新しい技術として認知されつつある。図6には、研究中的のものも含め、各種の脱硝技術を分類した。ラジカルインジェクション法は、低温SNCR技術として位置づけられよう。

4. おわりに

紙面の都合上、脱硫特性には触れなかったが、ラジカルインジェクションにより同時脱硫脱硝が可能である。ラジカルインジェクション同時脱硫脱硝法は、現在、JST委託開発事業の支援により、焼却炉排ガスの脱硝装置として実用化を目指しスケールアップ研究を実施中である。焼却炉

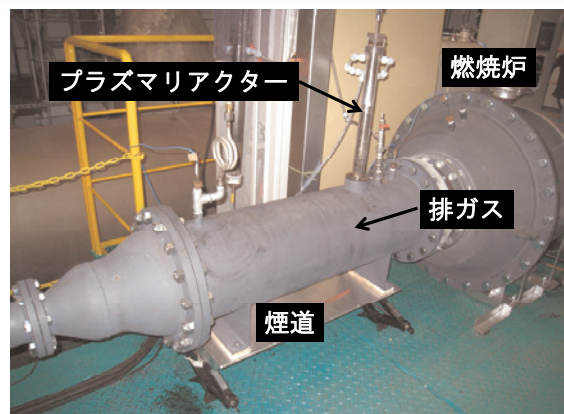


図7 スケールアップ研究の実験装置

排ガスは、ダスト濃度が高いことや触媒を被毒する成分を含むことから、SCRの適用にはコスト上難点がある。低温SNCRであるラジカルインジェクション法による同時脱硫脱硝~~が~~は、焼却炉出口(排ガス温度700~750℃程度)への設置が可能であり、低コストの排ガス浄化装置として期待される。

図7は(株)アクトリー(石川県白山市)に設置している、排ガス量100Nm³/hの試験装置である。写真中央右、燃焼炉煙道上にプラズマリアクターが取り付けられている。2011年度には排ガス量1,000Nm³/hの同時脱硫脱硝が可能なるプラズマリアクターにスケールアップし、最終的には排ガス量25,000Nm³/hの実用器として完成させる予定である。現在のところ、排ガス温度750℃、NH₃/NOモル比1.5、酸素濃度8.4%で、脱硫率100%、脱硝率80%、エネルギー効率140g-NO/kWhを得ている。また、プラズマ電源電力は、焼却炉排熱回収で得た電力(熱電素子による)を利用するシステムとし、実用化への一歩を踏み出したところである。

引用文献

- 1) Jen-Shih Chang : 応用物理, **69**(3), 268-277(2000)
- 2) 水野彰 : 静電気学会誌, **19**(4), 289-295(1995)
- 3) 岡崎健 : エネルギー・資源, **18**(5), 413-420(1997)
- 4) 吉岡芳夫 : 電気学会論文誌A, **122**(7), 676-682(2002)
- 5) 特許第3826085号(2006)
- 6) Kambara, S. et al. : *IEEE Trans. Dielect. Elect. Ins.*, **16**(3), 778-784(2009)
- 7) 行村建 : 放電プラズマ工学, オーム社(2008)
- 8) US. Patent 3900554(1975)
- 9) Javeda M. T. et al. : *J. Environ. Manage.*, **83**, 251-289(2007)