

環境プラズマ技術とオゾン利用

Environmental Plasma Technology and Ozone Utilization

大久保 雅章

大阪公立大学 大学院工学研究科 機械系専攻

論文要旨

化石燃料等燃焼機器を本格的なエネルギー源として引き続き利用するために、低コスト・省エネな、 NO_x 、 SO_x 、PM、 CO_2 に対する排ガス処理の必要性は高い。近年、著者らが提案する環境プラズマ技術（プラズマ複合排ガス処理技術）は、プラズマを単独で用いるのではなく、吸着剤濃縮や薬液と複合して排ガス浄化に用いる方法で、消費電力を格段に低減することができる処理技術である。講演では大阪公立大学における環境プラズマ技術の実用成果のうち、オゾンを活用するボイラ排ガス処理とガラス溶解炉排ガス処理を紹介する。

キーワード：オゾン、プラズマ、排ガス処理

1. はじめに

昨今の、エネルギー供給に占める化石燃料燃焼の割合の増加により、国内の環境保全、エネルギー事情に変化が生じている。近年の国内の一般電気事業者（電力会社）による発電量は、原子力発電所の稼働停止により、火力発電が80%程度となりその比重が高まっている。特に近年は天然ガスLNG複合火力発電所の新設が進められてきているが、よりコストの低い石炭火力発電所も新設計画がある。一方、学校、病院、ホテル、工場など地域冷暖房等に使用されるボイラに対しては、都市ガスや電気への切替えが進んでいる。それにつれて、大気汚染防止法に基づく排ガス規制値、地方条例に基づく規制値とも厳格化の動きがあったが、近年その情勢もストップしている。

化石燃料の成分としては、炭素(C)、水素(H)、硫黄(S)、窒素(N)などが主要なものであり、燃焼利用の際に生成する化石燃料の燃焼に伴う炭酸ガス(CO_2 とCO)、硫黄酸化物(SO_x 、主成分は SO_2 と SO_3)、窒素酸化物(NO_x 、主成分はNOと NO_2)、微粒子状物質(PM、主成分は飛灰、ばい塵)、炭化水素(HC、hydrocarbon)等の有害成分の大気中への排出が問題となる。これら有害成分のうち、 SO_x は事前脱硫（燃料中の硫黄Sを除去）や炭酸カルシウム水溶液による排ガス脱硫（湿式石灰石膏 SO_x 除去）を、PMに関してはバグフィルタや電気集塵装置を用いることで、大気中への放出を防止する技術はほぼ確立されている。現在先進国で主として問題となっているのは、光化学スモッグ、健康被害、酸性雨の原因あるいは $\text{PM}_{2.5}$ の前駆物質となる NO_x 及び温暖化の原因となる CO_2 の排出である。

NO_x の排ガス中の濃度は通常数十～数百ppmであるが、国内の火力発電所や地域ごみ処理場燃焼炉においては、 NO_x 浄化（脱硝）装置であるSCR選択触媒還元浄化装置（煙道に設置された酸化バナジウム触媒等に排ガスを通させ、その上流にアンモニアガスを注入する方法）が設置され効果をあげている。しかし運転コストが比較的大きいという問題点を有する。また触媒の活性化のため 300°C の排ガス温度が必要である。ごみ処理場燃焼炉においては、ダイオキシン排出防止策のためSCR触媒通過時の排ガス温度はこのレベルに達せず、ヒータ等にて排ガスの温度を上昇させており、余分なエネルギーを必要としている。また、地域分散型エネルギー供給装置の代表的な機器である中小の燃焼炉ボイラは、工業用蒸気/温水供給、地域

冷暖房、給湯等に幅広く使用され、人間の生活に不可欠なものであるが、危険物であるアンモニアは使用できず、NO_x排ガス後処理は未だほとんど行われていないのが現状である。これら火力発電所、ごみ処理場燃焼炉、中小の燃焼炉ボイラに対して、省エネルギーにNO_x浄化を行う新しい手段として、ここで解説するプラズマ複合処理が有望であると考えている(1),(2)。

一方、CO₂の処理に関しては、その排ガス中の濃度が10%程度(=十万ppm以上)と高く、非常に安定なガスであるため、その処理は困難を極めるが、廃油、廃植物油などのバイオ燃料を使用し、カーボンニュートラルの考え方を基にトータルとしての排出削減が有効な手段である。また、CO₂のプラズマ分解とCOやCへの還元燃料化に関しても、その研究の歴史は古いが、近年、そのエネルギー効率がおよそ50%を超えれば採算が合うことが示されており(3)-(5)、今後重点的に研究を進めるべきである。

このような背景の中、化石燃料やバイオ燃料の燃焼機器を本格的なエネルギー源として引き続き利用していくために、低コスト・省エネルギーな、NO_x、SO_x、PM、CO₂に対する排ガス処理の必要性は高い。その中で、近年、著者らが提案するプラズマ複合排ガス浄化技術は、プラズマを単独で用いるのではなく、吸着剤濃縮や薬液と複合して排ガス浄化に用いる方法で、触媒法の問題点を回避し、プラズマエネルギーを格段に低減することができる新しい処理技術である。小型ボイラ、ディーゼル車、船舶ディーゼルエンジン、ディーゼル発電機を対象にした革新的な地球環境保全システムを提供することが期待できる。本稿では、大阪府立大学におけるプラズマ複合処理技術の応用成果(1),(2),(6),(7)、ボイラ排ガス処理とガラス溶解炉排ガス処理について紹介する。

2. ボイラ排ガス処理

2.1 ボイラ排ガス処理システムの詳細

大阪府立大学(2022年度より大阪公立大学)では排ガス後処理の行われていない中小ボイラをターゲットとしたプラズマ複合排ガス処理の研究を進めてきた(8)-(13)。そして、有害副生成物を抑え、100%に近い高効率でNO_xを除去する技術開発に産学官協働で成功し、プラズマ浄化スーパークリーンボイラとして製品化している。ここでは、その原理と製品システムの詳細、性能試験結果に関して解説する。

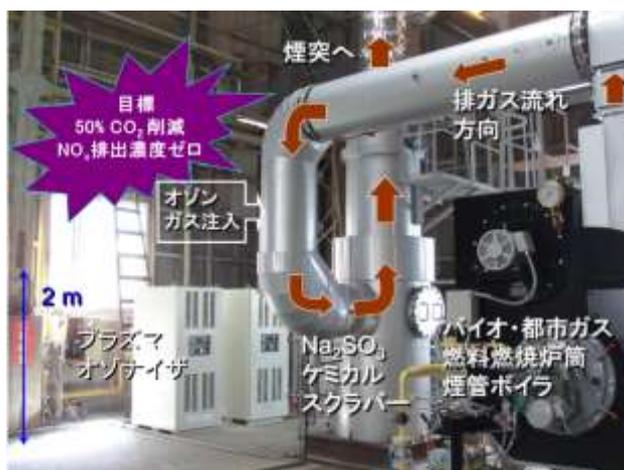


図1 プラズマハイブリッドクリーンボイラの全体外観と各部詳細

図1にシステムの全体外観と各部詳細を示す。装置は、炉筒煙管ボイラ、エコマイザ(排ガス熱回収装置)、プラズマオゾンナイザ、亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)スクラバ、ボイラ・プラズマ・スクラバ制御盤、煙突から成り、ボイラ出口と煙突の間で排ガスが処理され、NO_xが浄化される。煙道の途中でプラズマオゾンナイ

ザにより空気から形成されたオゾンガス(O₃)を注入し、ボイラ出口排ガス中の NO_x の大半を占める NO を NO₂に 100%酸化して除去する。形成された NO₂は安価で強力な還元剤であり、化学工場の廃液として無償で提供される Na₂SO₃により窒素ガス(N₂)と少量の無害な硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)廃液に浄化される。当該廃液は希釈して下水に放出可能である。

図2は以上のシステムの原理を模式図で説明したものである。ボイラ(型式:FTE-25EC)からの排ガスをプラズマ発生装置とスクラバが一体化されプラズマクリーナ(型式:PHC-MECH1)で浄化する。浄化反応を以下に示す。

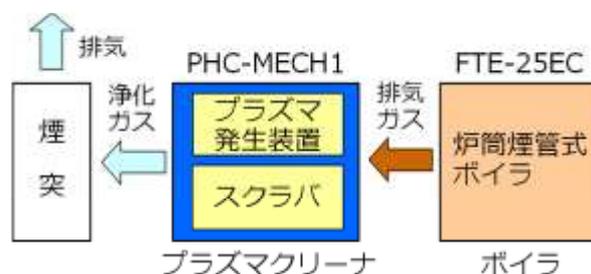
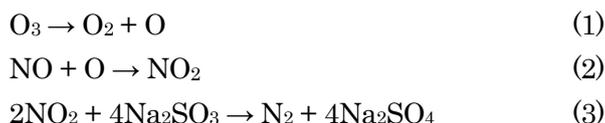


図2 プラズマハイブリッドクリーンプロセス (PCHP) システムの原理

反応(1)によりオゾンが煙道に注入され熱分解し O ラジカルが形成され、反応(2)により排ガス中の NO を NO₂に酸化し、反応(3)により NO₂を Na₂SO₃と反応させ、NO_xの完全浄化が達成される。

表1にシステムのボイラ部とプラズマクリーナ部の詳細スペックを示す。表1(a)のボイラ部に、表に示したように本システムは、蒸気発生量 2.5 ton/h、熱出力 1570 kW、湿り排ガス流量 2100 Nm³/h のボイラを対象に設計しており、より大きな蒸気発生を必要とする際には、システムを複数設置すればよい。一方、カーボンニュートラルを考慮した CO₂ 削減のため、バイオ燃料(バイオディーゼル、植物油)や廃油バイオマス(工作油、自動車油、食品油、米ぬか油、魚油、グリセリン等)をボイラ燃料とすることが試行されている。本システムでも特殊バーナ(二相流低 NO_x バーナ等)を使用して、これら燃料にフレキシブルに対応し、CO₂削減や燃料費節減をすることが可能である。特に廃油バイオマスは国内では発生量の一部しか燃料として利用されておらず廃棄されており、多大な処理費用を必要としている。一例として 2.5 トン/h 蒸気発生ボイラで 80%廃植物油燃料を使用し年間約 333 トンの CO₂ 低減、かつ廃油処理費用 1060 万円の削減が可能となる⁽¹³⁾。ただし、低質油や難燃性油では燃焼の結果、大量の有害な NO_x、PM が発生することがある。NO_x濃度が高くなり、大気汚染防止法の大都市 NO_x 上乘せ規制値 50 ppm をクリアできない場面も生じてくる。その際にプラズマクリーナが威力を発揮し、排ガスのエミッションを極限まで浄化することが可能となる。

表1(b)のプラズマクリーナ部については、プラズマ装置としては図3に放電部を示す誘電体バリア放電式オゾン発生装置(O₃ = 90 g/h)を最大 3 台使用している。濃度 4.7%の O₃を DPF 上流に注入し、捕集 PM を O、NO₂、OH のような活性種により酸化し燃焼除去する。

使用したオゾン発生装置のプラズマリアクタ部の概略を図3に示す。空冷型誘電体バリア放電リアクタが合計 10 本内蔵されており、大気から PSA(pressure swing adsorption)装置で酸素を分離し、下部からリア

クタに流し、内部のねじ形高電圧電極と外部円筒型設置電極の間に交流高電圧を印加し、非熱プラズマを形成することで高濃度オゾン形成装置である。プラズマクリーナ部は都市ガス燃焼ボイラを対象とした場合、処理後 NO_x 濃度 1 ppm 以下を実現している。この場合、消費総電力は 8.3 kW であり、ボイラ熱出力の 0.53% とわずかなエネルギーで済む。

表1 システムの詳細スペック

(a) ボイラ部

	仕様
形式	炉筒煙管式FTE-25EC
蒸気発生量	2.5 トン/h (熱出力 1,570 kW)
蒸気圧力	最高0.9 MPa 常用0.5 MPa
使用燃料	都市ガス, 重油, 廃油
排ガス流量	2,100 Nm ³ /h wet
ボイラ効率	92%以上
バーナ	低NO _x バーナまたは ロータリーバーナ
寸法	胴径1.62 m, 全長4.1 m

(b) プラズマクリーナ部

	仕様
形式	PHC-MECH1
処理後NO _x	1 ppm以下 (都市ガス)
プラズマ方式	空冷円筒型無声放電
ケミカル供給	Na ₂ SO ₃ + NaOH水溶液
ケミカル制御	燃料流量相關式, ORP, pH制御
消費電力	8.3 kW
寸法	胴径0.7 m, 全高3.65 m

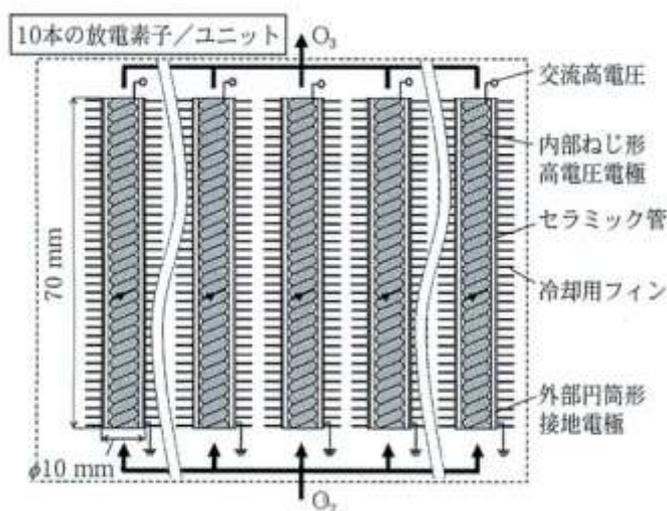


図3 誘電体バリア放電式オゾン発生装置 (オゾンナイザ A) (10),(11)

2. 2 ボイラ・排ガス処理システムの性能試験結果

最大 5 時間にわたる A 重油と魚油を燃料とした場合のボイラ連続運転時の NO_x 処理の経時変化を計測する性能試験を実施した⁽⁹⁾。魚油は、港湾の漁業作業所にて大量に発生し、ボイラ燃料として有効に利用できる廃油の一種である。燃料流量は 68 L/h, 燃焼排ガス流量は 950 Nm³/h であった (Nm³は 0°C, 1 気圧での排ガス体積を表す)。実験結果において、ボイラ出口での未処理 NO_x 濃度は、魚油の場合で約 110 ppm, A 重油の場合で約 100 ppm のほぼ一定値であった。魚油の場合には 2.5 時間, A 重油の場合には約 5 時間の連続処理において、処理後排出 NO_x はそれぞれ 10 ppm, 15 ppm 以下に保たれていた。なお, NO, NO_x 濃度は O₂ 濃度 4% 換算値である。以上から長時間にわたり, 85% の脱硝率 (NO_x 浄化率) を実現した。

次に別の試験結果として、図 4 に A 重油 (Heavy oil) あるいは A 重油と廃植物油 (Waste vegetable oil,

WVO) 混合燃料 (Mixed oil, 40 または 80%混合比率) を用いた場合の NO_x 排出低減結果を示す⁽¹¹⁾。横軸はボイラ操作時間, 縦軸に排出 NO_x 濃度 (酸素濃度 4%換算値) を取っている。MP1: ボイラ出口での測定点, MP3: PHCP 排ガス処理装置出口での測定点を表す。約 6 時間の連続運転においてボイラ出口で 100–120 ppm の濃度であった NO_x が, PHCP 排ガス処理装置出口にて 20 ppm 以下に削減されている。廃食油 (WVO) 混合燃料では, CO₂ トータル排出削減が可能である。なお, 本ボイラでは廃植物油, 魚油の他にも, 米ぬか油, 自動車廃棄オイル, 有機溶剤などの完全燃焼が可能である。

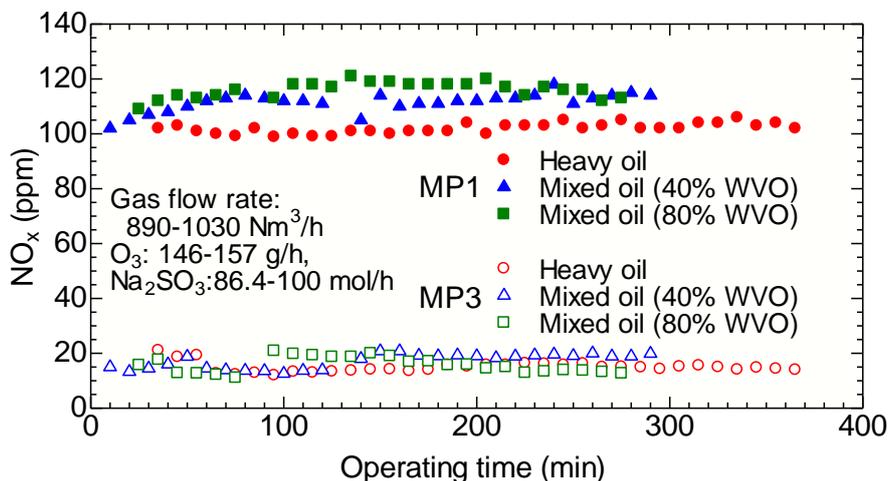


図 4 プラズマハイブリッドクリーンボイラの性能試験結果 (A 重油・廃食油混合燃料, NO_x 排出低減) ⁽¹¹⁾

図 5 に, よりクリーンな燃料である都市ガス 13A を燃料とした場合の試験結果を示す⁽¹¹⁾。低 NO_x バーナとプラズマ複合排ガス処理を用いた NO_x 低減を行い連続運転を実行した。蒸気発生要求量は一定 (= 800 kg/h) である。燃焼排ガス流量は 756 Nm³/h, O₃ 注入量は 43 g/h, Na₂SO₃ 注入量は 44 mol/h, O₂ 濃度は 3.3–4.0% であった。試験結果において, ボイラ出口での未処理 NO_x 濃度は油燃料の場合に比較して低く, 20–25 ppm であった。図に示すように約 7.5 時間の処理で, 排出 NO_x は 2 ppm 以下であった。なお, NO, NO_x 濃度は O₂ 濃度 5%換算値である。以上の結果から長時間にわたり, 90% 超の脱硝率が実現されている。

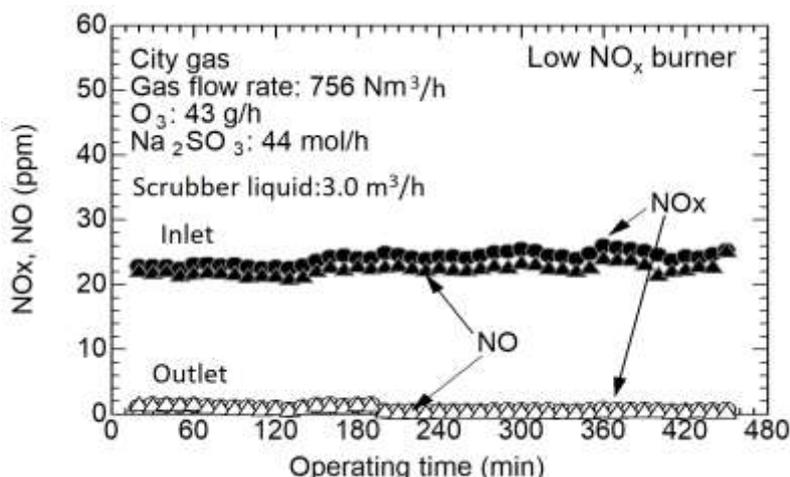


図 5 プラズマハイブリッドクリーンボイラの性能試験結果 (都市ガス 13A 燃料, NO_x 排出超低減) ⁽¹¹⁾

3. ガラス製造システム排ガス処理

3. 1 ガラス製造システム排ガスに対するプラズマ・ケミカル複合処理 (PCHP) の適用について

ガラス産業は日本の全産業におけるエネルギー消費の約 1% (原油換算で毎年約 200 万 kL) を占めるエネルギー多消費型産業である。化石燃料燃焼バーナを用いて 1500°C の高温でガラス原料を溶解するガラス溶解炉を用いた大規模ガラス生産システムは、建築用板ガラス、ガラスびん、自動車用窓、ディスプレイ、太陽光パネル、液晶、食器などの製造に幅広く利用され、大量のガラス生産が行われている。これは現在あるいは将来のあらゆる産業や豊かな人間社会のために不可欠かつ基盤的な生産システムである。図 6 にガラス溶解炉と排ガス処理設備 (日本山村硝子株式会社, 東京工場 1 号炉) の鳥瞰写真を示す。

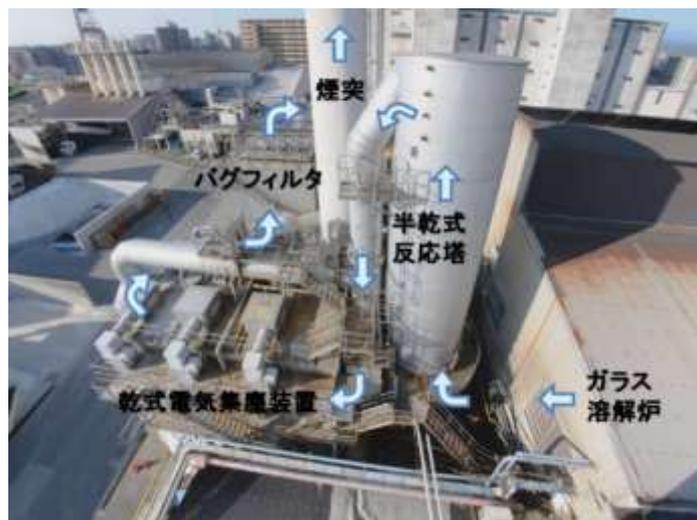


図 6 ガラス溶解炉排ガス処理設備 (東京工場 1 号炉) 鳥瞰写真

図 6 において右側の建屋内に設置されたガラス溶解炉内においては、C 重油/ガス混焼バーナによりガラス材料/カレットの溶解が行われている。溶解に必要な温度は 1500°C を超えるので、高濃度の NO_x (NO) が生成される。図 7 に一般的なバーナの空気比 λ と生成 NO の関係を示す。図において、Fuel NO と Thermal NO の和が NO の全濃度である。燃焼効率向上の観点からは図の S で示す $\lambda = 1$ に近い値での燃焼が理想的であるが、NO の生成が過大になり、ガラス溶解炉の NO_x の排出濃度規制 (250–350 ppm) を満足させることができない。よってガラス溶解炉においては低空気比燃焼 (リッチバーン, 図の A で示す $\lambda < 1$) で NO_x の低減を行っている。しかしながら CO やスートが生成し燃費自体も悪化する。従って空気比を上げ燃費を向上させるためには NO_x の後処理を行うことが望ましい。しかしながら、このような生産システムの環境保全システムに関しては、排ガス中に含まれる腐食性の不純物のため SCR 触媒浄化法の適用が困難で、これまで適用可能な有効な脱硝法が殆どなかった。

大阪府立大学 (2022 年度から大阪公立大学) は日本山村硝子と、ガラス製造システム (ガラス溶解炉) 排ガスに対して、ボイラ排ガス処理向け開発・実用化したプラズマ・ケミカル複合処理 (PCHP : Plasma and Chemical Hybrid Process) を適用することを目指し、共同研究を行ってきた。本技術をガラス溶解炉排ガス処理設備に導入する際には、ガラス生産設備や既設の脱硫・集塵設備に影響を及ぼさないこと不可欠であり、実機テストに先立って実験室での実機を模擬した小規模実験⁽¹⁴⁾を行ってきた。その成果を基に実際のガラス溶解炉の脱硫設備に本技術を組み込み、実用化に向けた実証実験を行ってきた。ここでは、ガラス溶解炉排ガス処理の現状、PCHP の原理、及び実機実験⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾のこれまでに得られた成果を紹介する。

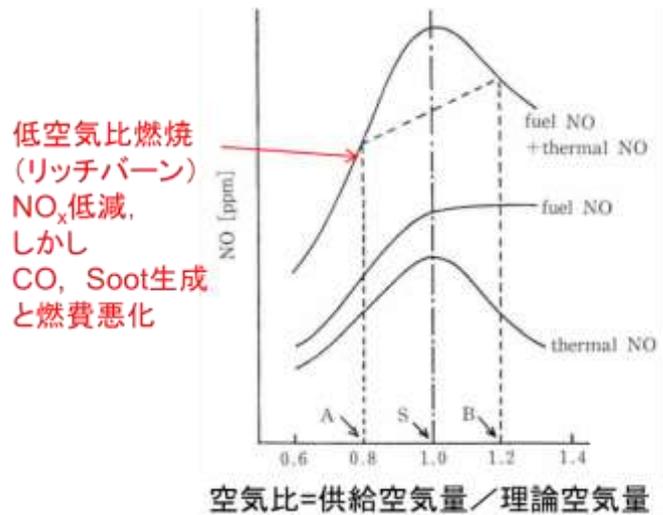


図7 C重油/ガスバーナの空気比 λ と生成NO (Fuel NO + Thermal NOが全濃度, A: $\lambda < 1$, S: $\lambda = 1$, B: $\lambda > 1$)

3. 2 ガラス製造システム排ガス処理の現状とプラズマ複合処理システム

ガラスびんの製造システムと乾式排ガス処理工程の概略を図8に示す。ガラスとなる原料（珪砂，石灰石，ソーダ灰，硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 ）など）は都市ガスやC重油などの燃料を用いて約 1500°C でガラス溶解炉において溶解される。その溶けたガラスはビン製造システムにおいて金型でびんの形に成形され，徐冷，検査を経てガラスびん製品となる。一方，燃焼によって排出される排ガスには原料や燃料由来の硫黄酸化物（ SO_x ），高温の空気燃焼によって生じる窒素酸化物（ NO_x ），ばい塵（原料飛散物）などの大気汚染物質が含まれているため，環境負荷物質を低減するために次のような排ガス処理設備が設置されている。ガラス溶解炉からの排ガスは一旦蓄熱装置を通過し，下流のスタビライザと呼ばれる反応塔に導入される。この反応塔で水酸化ナトリウム（ NaOH ）水溶液が噴霧され，それを脱硫剤として排ガス中の SO_x が除去される。除去された SO_x は亜硫酸ナトリウム（ Na_2SO_3 ）に変化し，それを酸化することで硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 ）として回収され，再びガラス原料に利用される。発生した Na_2SO_4 微粒子や，ばい塵は電気集塵機や，その下流のバグフィルタによって除去される。浄化された排ガスは煙突から排出される。

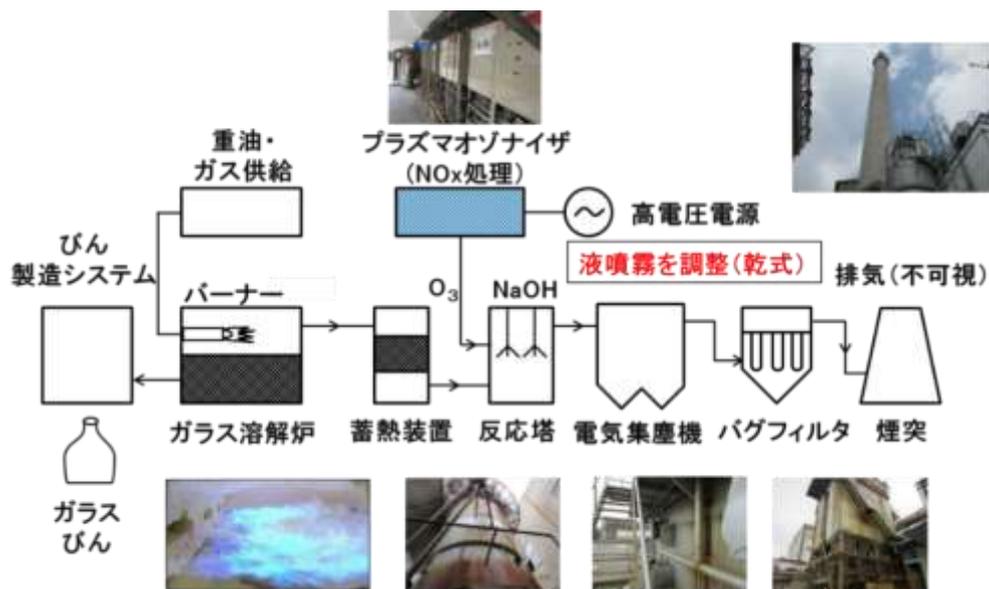


図8 ガラスびんの製造システムと乾式排ガス処理工程（日本山村硝子東京工場1号炉）

一方、NO_xに対しては、排ガス中に含まれる原料由来の粘着ダストや高濃度 SO_x 等が多く含まれることから、脱硝設備の導入は進んでおらず、低空気比燃焼による発生源側での NO_x 低減により、規制値を順守してきた。しかしながら、低空気比燃焼に NO_x 低減は燃費悪化を伴うため、省エネルギーに NO_x を低減する技術が望まれてきた。

そこで、プラズマオゾンナイザによって発生するオゾンガスを、水冷しながら反応塔に注入することで、脱硝を行うガラス溶解炉向けの PCHP 技術を開発した。脱硝のための反応は前述した式(1)–(3)を基礎とする。ただし還元剤である亜硫酸ナトリウム (Na₂SO₃) は、反応塔 (スタビライザ) における水酸化ナトリウム (NaOH) と排ガス中の SO₂ の、次に示す反応(4)により得ることを特徴とする。



パイロットスケール実証試験を行うに当たり使用した 2 種類のプラズマ式オゾンナイザを説明する。一方は図 3 で説明した誘電体バリア放電式のオゾンナイザであり、酸素供給源として PSA (圧力変動吸着) 式酸素発生装置を装置内に備えており、オゾンナイザ A (型式: EW-90Z, 荏原実業 (株), 最大オゾン 90 g/h) と呼ぶ。計 3 台設置された。もう一方は沿面放電式のオゾンナイザであり、酸素供給源として酸素ボンベカードルまたは液体酸素を用いており、オゾンナイザ B と呼ぶ。これは、6 セットのパルス高電圧電源で駆動され、ガスボンベ等から O₂ ガスを供給される、1 台あたり 12 個の非熱プラズマリアクタ (型式: HCII-OC70×12, (株) 増田研究所) が装備されている。本実証試験では、3 台のオゾンナイザ A と 4 台のオゾンナイザ B が同時に使用された。オゾン流量は、24 kW の最大消費電力時に、オゾン濃度 2.1% (= 44 g/Nm³), 1.22 kg/h である。

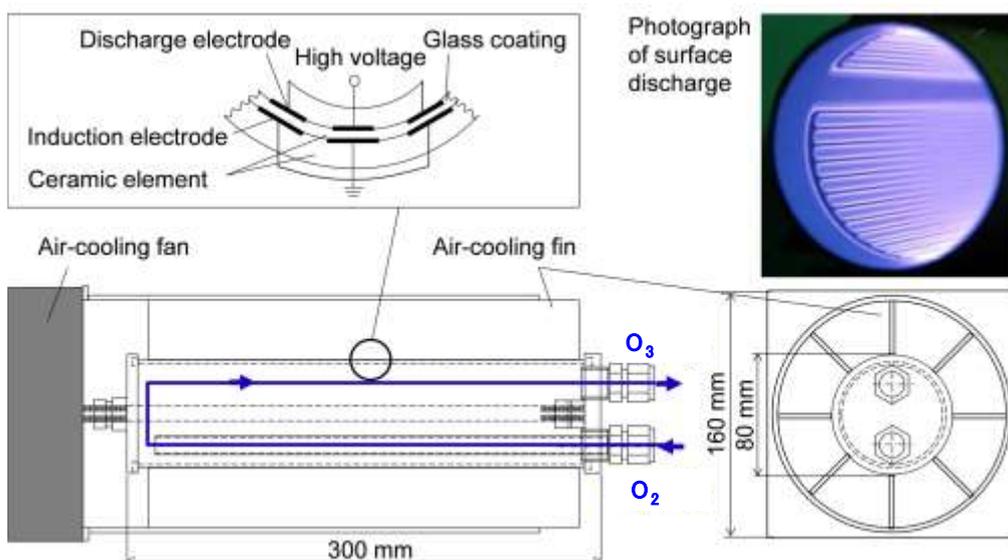


図 9 沿面放電式オゾン発生装置 (オゾンナイザ B, 放電部の構造とリアクタ内部の沿面放電の写真)

図 9 に、オゾンナイザ B 内の単一の非熱プラズマリアクタ、放電部の構造の概略、及び非熱プラズマリアクタ内部の沿面放電の写真を示す。非熱プラズマリアクタ (形式: ET-OC70G-C, (株) 増田研究所) は、沿面放電素子、空冷フィン、及び放電要素をフレームに固定するためのフランジで構成されている。タングステン放電電極は、放電素子の内側のアルミナセラミック壁上に位置している。これらのリアクタの 2 台を、1 台のパルス高電圧電源 (型式: HCII-70/2, (株) 増田研究所, ピークツーピーク電圧= 10 kV, 周波数 = 10 kHz, 最大入力電力= 450×2= 900 W) で駆動している。オゾンナイザ B の 1 台あたり最大入力電力は 900

W×6セット = 5.4 kW であり、放電電力は 5.0 kW である。実験では、4 台のオゾンナイザ B（合計最大入力電力 5.4×4 = 21.6 kW）を使用した。オゾン流量は 1 台で 7.2 Nm³/h、合計 4×7.2 = 28.8 Nm³/h である。

3. 3 ガラス製造システム排ガス処理の試験結果

3. 3. 1 湿式脱硫脱硝パイロットスケール実証試験

はじめに、図 8 の工程とは構成が若干異なるガラス溶解炉の湿式装置に図 3, 9 で説明したオゾンナイザ A 及び B を用いた PCHP を組み込んだシステムを日本山村硝子（株）播磨工場内に構築し、湿式脱硫脱硝パイロットスケール実証試験を行った⁽¹⁵⁾。オゾン流量は最大 1.59 kg/h である。ガラス溶解炉では排熱を有効利用するために、一対のバーナを一定時間間隔で切り替えて燃焼を行っている。本実験では全排ガス量（21500 Nm³/h）のうち一部（6550-17250 Nm³/h）をプラント側に分流した。廃熱ボイラで熱回収が行われた後、図 10 に示すような脱硫反応塔の上流側のダクトに設置した三流体（O₃/冷却水/空気）噴霧ノズルを用いて排ガス中に局所冷却域を形成しつつ O₃ を噴霧することで NO 酸化を行う。生成した NO₂ は続く湿式脱硫反応塔の脱硫生成物（Na₂SO₃）を含む水溶液によって浄化される。

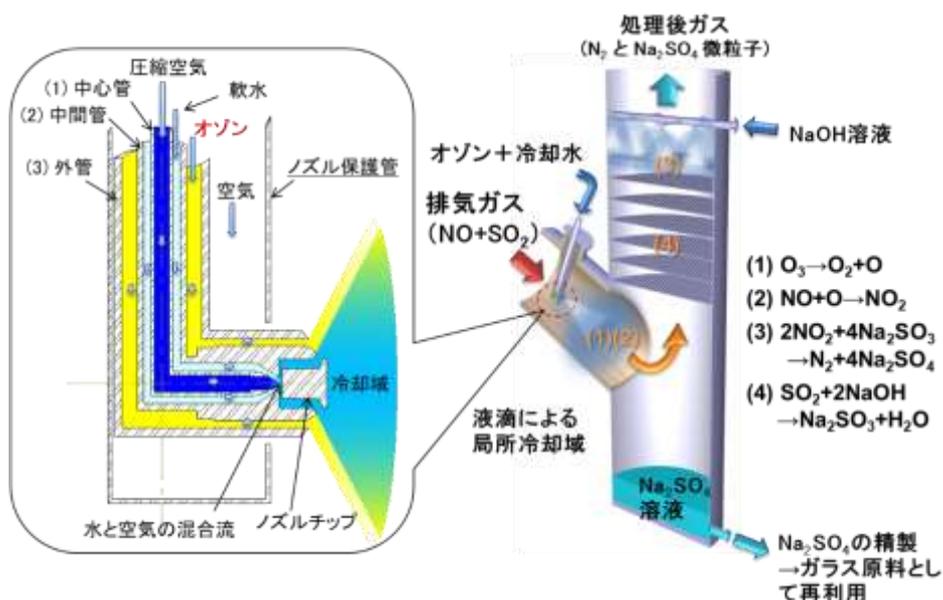


図 10 オゾン注入部及び噴霧ノズルの構造（ガラス溶解炉排ガスに最適な NO_x 処理手法）

表 2 湿式システムでの試験結果

実験 No.	排ガス流量 (m ³ N/h)	処理前後の各成分の平均濃度 処理前/処理後 (ppm)			各成分の除去率 (%)			注入オゾン量 (kg/h)
		NO	NO _x	SO ₂	NO	NO _x	SO ₂	
T1-1	6990	275/198	293/222	129/1	28.0	24.2	99.2	1.26
T1-2	6990	272/193	298/222	130/2	29.0	25.5	98.5	1.44
T2-1	6550	255/208	284/242	124/0	18.4	14.8	100	1.59
T2-2	12000	224/193	242/223	168/0	13.8	7.9	100	1.49
T2-3	15000	228/209	244/237	154/1	8.3	2.9	99.4	1.49
T3-1	17250	230/195	247/226	122/0	15.2	8.5	100	1.54
T3-2	9860	219/176	237/205	136/0	19.6	13.5	100	1.54
T3-3	8190	208/148	227/175	155/1	28.8	22.9	99.4	1.53

※ 平均濃度は酸素濃度 15%換算値

試験の総括的結果を表 2 に示す。T1-1 から T3-3 の 8 回の条件を変えたテストにおいて、NO、NO_x、SO₂ の最大除去率は、それぞれ 29.0%、25.5%、100%となり、各々の場合に NO は 272 ppm から 193 ppm、NO_x は 298 ppm から 222 ppm、SO₂ は 136 ppm から 0 ppm に各々平均濃度が減少した。さらに NO 酸化効率の低下を抑制するためには排ガスを 150°C 以下に冷却することが必要であり、効果的な NO_x 除去のために脱硫塔の水質は pH = 8、酸化還元電位はマイナスの値に維持することが求められることが判明した。以上のことから、ガラス溶解炉排ガスの湿式脱硫プラントに PCHP を組み込むことで、湿式脱硫脱硝処理が可能であり、より大きな脱硝効率を得るには、オゾン注入量を増加することで可能になることが明確となった。

3. 3. 2 乾式脱硫脱硝パイロットスケール実証試験

次に乾式脱硫脱硝パイロットスケール実証試験結果を説明する(16)-(18)。ガラス溶解炉の排ガス処理装置としては、新興国を中心として、湿式のものよりも(半)乾式脱硫装置がより多く使われている。その理由は、湿式処理は最終的に廃水の処理が必要になることや、煙突から排出される水蒸気による白煙の外観が環境問題化する場合があるため、反応塔で薬品水溶液の噴霧量を低く抑え、排ガスを完全に乾燥させる乾式が好ましいためである。そこで、図 5 に示したようなガラス溶解炉の半乾式脱硫装置に PCHP を組み込み、さらに後段のバグフィルタでの中和薬剤 (NaHCO₃) 担持による NO₂ 除去を組み合わせた乾式パイロットスケールプラントを日本山村硝子 (株) 東京工場内に構築し、通常稼働時の 1/3 程度の排ガス流量 (12700 Nm³/h) での乾式同時脱硫脱硝試験を行った(16),(17)。この試験では、図 3, 9 のオゾナイザ A 及び B を使用している。このガラス溶解炉においても、一对の蓄熱体とバーナを一定時間間隔で切り替えて燃焼を行っている。この場合に、反応塔中の式(2)のプロセスで生成される Na₂SO₃ あるいは空気酸化による Na₂SO₄ が粒子状となり、下流の電気集塵機で捕集される。その際に集塵率の低下を防ぐために反応塔出口における排ガス温度を 200–250°C 範囲に維持する必要がある。そのため苛性ソーダ水の噴霧量を低く抑える必要がある。

一方、これまでの研究から排ガス温度が 150°C を超えると O₃ 注入による NO 酸化性能が低下するという結果が得られており、150°C を超える高温排ガスに対しても NO 酸化性能の低下を抑制する必要がある。このため、水噴霧によって形成される噴霧液滴を含んだ 150°C 以下の局所冷却領域にオゾン効率よく供給することが重要であり、オゾン噴霧ノズルを冷却領域の中心に配置した。その結果、NaOH 水溶液で局所冷却域を 70°C 程度に冷却しつつ、反応塔出口温度を 200°C 以上に維持でき乾式処理が可能であることを確認した。

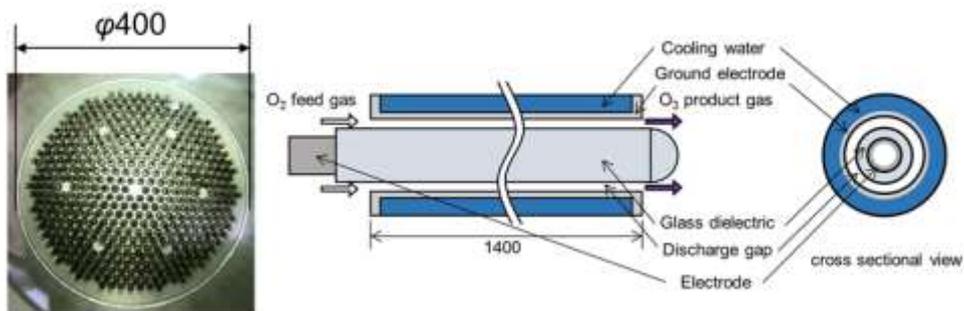
試験結果(12)においては、T₁ から T₅ の 5 回の条件を変えた実験に対し、NO、NO_x、SO₂ の最大除去率は、それぞれ 28%、4%、64%となり、各々の場合に NO は 160 ppm から 115 ppm に、NO_x は 158 ppm から 151 ppm に、SO₂ は 142 ppm から 51 ppm に各々平均濃度が減少し、NO_x の削減を実証した。一方、NaHCO₃ によるバグフィルタでの NO_x 除去率は最大 45%であった。

以上の予備的な成果を基に、乾式フルスケールの試験を 2019–2021 年に実施した(18)。図 11 に使用したガラス溶解炉排ガス処理設備への PCHP 導入時のオゾナイザ (誘電体バリア放電方式) の一部装置の概略を示す。製造メーカーは住友精密工業 (株)、最大オゾン注入量 10 kg/h、排ガス流量 16000 Nm³/h である。

図 12 にリアクタ入口及び出口での NO_x 排出濃度の時間経過の試験結果の例を示す。T₁ から T₃ は試験時の時間区間である。T₁ 区間ではオゾンを注入していないが、T₁、T₂ 区間では 10 kg/h のオゾンを注入している。反応式(3)に示すように、オゾンにより酸化された NO₂ は Na₂SO₃ あるいは SO₃²⁻ イオンによって N₂ に還元される。SO₃²⁻ は、脱硫の副生成物である。T₁ 区間で NO_x の濃度がほぼ変化せず、NO_x は殆ど NO であり脱硝は達成されていない。T₂、T₃ 区間において NO は NO₂ に酸化され、NO_x の濃度が低下して脱硝が達成される。T₁、T₂、T₃ 区間において 0%、33%、39%の NO_x 除去効率を得られている。以上により、PCHP を用いたガラス溶解炉排ガスのフルスケール乾式脱硫脱硝処理が可能であることが確認された。さらには脱硝により NO_x 排出基準を守りながら、空気比 0.94→1.01 に上げた運転が可能になり、省エネルギー/燃費向上効果の 1435 kL/(炉・年)を実証している。



(a) 4 kg/hプラズマオゾナイザの側面図



(b) プラズマリアクタ.

(c) リアクタの断面

図 11 ガラス溶解炉排ガス処理設備へのフルスケール PCHP 導入時のオゾナイザ

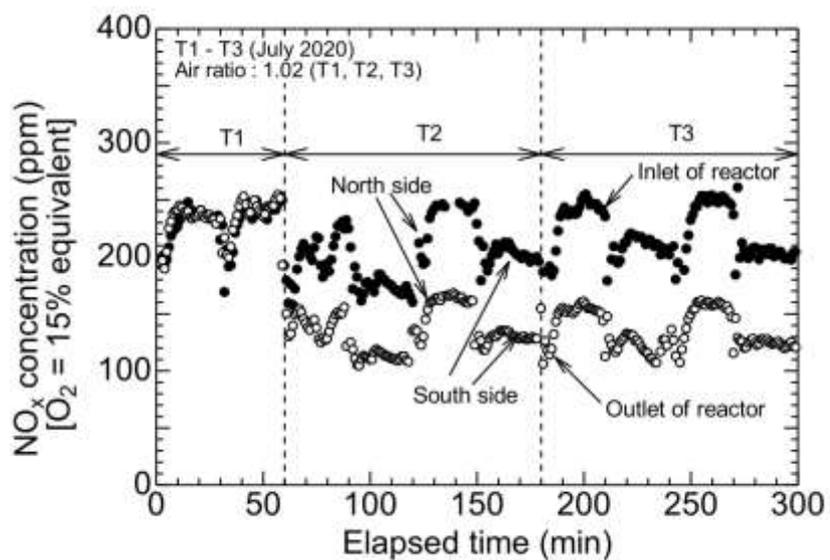


図 12 試験結果(熱入力=10 MW, O₃=10 kg/h, O₃消費電力=77 kW, 脱硝エネルギー効率=26 g(NO₂)/kWh)

本学が、この20年間に関わってきたPCHP技術のスケールアップの過程を述べる。形態としては、実験室実験→小型産業用ボイラ適用→産業用ボイラ適用→ガラス溶解炉湿式処理（実機1/8規模）→ガラス溶解炉半乾式処理（実機1/8規模）→ガラス溶解炉半乾式処理（実機規模）の順序でスケールアップとデザインの研究を成功裏に進めてきた。排ガス流量は0.6 Nm³/h (= 10 NL/min)から20000 Nm³/hまで拡大し、オゾン注入流量は0.4 g/hから10 kg/hまで拡大してきている。

4. おわりに

環境プラズマを利用した排ガス処理の歴史は比較的早く20世紀初頭に遡る。初期段階では、有害ガスの分解において、単に横軸にプラズマ電力または電圧をとり、縦軸に有害ガスの除去率(%)をとって、プラズマにより有害物が除去されたと記しているような研究報告が多数報告されてきた。現在では単に除去率のみを報告する実験結果は学術雑誌で却下され、エネルギー的な考察、複合処理、反応過程、GC/MS(ガスクロマトグラフィー質量分析法)、FT-IR(フーリエ変換赤外分光法)等による副生成物の分析の報告が不可欠な高いレベルの研究が要求される状況が到来している。また、プラズマにより形成されるオゾンを利用した環境技術に関しても、中国や韓国などによる実燃焼器への応用例が多数報告されるようになってきている。

ここではプラズマ複合排ガス処理技術の適用例として、プラズマハイブリッドクリーンボイラを紹介した。次に、ガラス溶解炉排ガス処理の現状、実機試験で得られた成果を紹介した。PCHPは、排ガス中のSO_xを反応によりガラス材料として再利用しながら、排ガスの脱硝脱硫度維持処理とCO₂排出削減が可能である点で、ガラス溶解炉排ガス処理に最適な方法であると言える。引き続き、乾式システムの連続運転実現に関し、さらに共同研究を進めていく計画である。最終的には、世界中のガラス溶解炉に本排ガス処理法が普及することを目指している。また、火力発電所排ガス処理、船舶排ガス処理、ごみ処理排ガス処理等に応用可能であり、適用先を募集中である。研究室の連絡先とURLのQRコードとメールアドレスを以下に示す。



研究室ホームページ

mokubo@mokubo.com

謝辞

本研究における、「ボイラ排ガス処理」の成果は(株)高尾鉄工所、「ガラス製造システム排ガス処理」の成果は日本山村硝子株式会社との共同研究により得られたものである。プロジェクトに参加協力された技術者及び学生各位に感謝します。また、プロジェクトの一部は、JST研究開発資源活用型(終了)とJSPS科研費基盤研究(A)(No.24246145, 終了)、基盤研究(B)(No.20H02374, 継続中)、NEDO戦略的省エネルギー技術革新プログラム(2019-2021年)の補助を受けている。また研究開発の成果により日本山村硝子株式会社は2022年度にNEDO『省エネルギー技術開発賞・優良事業者賞』を受賞していることを記す。

参考文献

- (1) 大久保雅章, 藤島英勝, 大塚馨一, 燃焼機器排ガスのプラズマ複合処理技術, プラズマ・核融合学会

誌, 89, pp. 152-157 (2013).

(2) M. Okubo, Recent Development of Technology in Scale-up of Plasma Reactors for Environmental and Energy Applications, Springer US, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 42, pp. 3–31 (2021).

(3) L. F. Spencer and A. D. Gallimore, Efficiency of CO₂ Dissociation in a Radio-Frequency Discharge, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 31, pp. 79–89 (2011).

(4) H. Yamasaki, S. Kamei, T. Kuroki, and M. Okubo, Adsorbed CO₂ Dissociation Using Argon and Helium Nonthermal Plasma Flows, IEEE Transactions on Industry Applications, 56 (6), pp. 6983–6989 (2020).

(5) M. Okubo, K. Takahashi, S. Kamiya, and T. Kuroki, High-Efficiency Carbon Dioxide Reduction Using Nonthermal Plasma Desorption, IEEE Transactions on Industry Applications, 54 (6), 6422–6429 (2018).

(6) 大久保雅章, 大気圧低温プラズマ複合技術を利用した大気・水環境保全技術, プラズマ・核融合学会誌, 84, 121–134 (2008).

(7) M. Okubo and T. Kuwahara, New Technologies for Emission Control in Marine Diesel Engines, Butterworth-Heinemann, imprint of Elsevier, Paperback ISBN: 9780128123072, eBook ISBN: 9780128123089, page count: 296 (2019).

(8) H. Fujishima, A. Tatsumi, T. Kuroki, A. Tanaka, K. Otsuka, T. Yamamoto, and M. Okubo, Improvement in NO_x Removal Performance of the Pilot-Scale Boiler Emission Control System Using an Indirect Plasma Chemical Process, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 46, No. 5, pp. 1722–1729 (2010).

(9) H. Fujishima, T. Kuroki, T. Ito, K. Otsuka, T. Yamamoto, K. Yoshida, and M. Okubo, Performance Characteristics of Pilot-Scale Indirect Plasma and Chemical System Used for the Removal of NO_x from Boiler Emission, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 46, No. 5, pp. 1707–1714 (2010).

(10) H. Fujishima, Y. Yoshioka, T. Kuroki, A. Tanaka, K. Otsuka, and M. Okubo, Development of Low-Emission Bio-Fuel Boiler System with Plasma-Chemical Hybrid NO_x Reduction, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 47, No. 5, pp. 2210–2217 (2011).

(11) H. Fujishima, K. Takekoshi, T. Kuroki, A. Tanaka, K. Otsuka, and M. Okubo, Towards Ideal NO_x Control Technology for Bio-Oils and a Gas Multi-Fuel Boiler System Using a Plasma-Chemical Hybrid Process, Applied Energy, 111, 394–400 (2013).

(12) H. Fujishima, Y. Fukumoto, T. Kuroki, A. Tanaka, K. Otsuka, and M. Okubo, Total Emission Control for Multi-Fuel Boiler System with Plasma-Chemical Aftertreatment, International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, vol. 8, no. 1, pp. 45–51 (2014).

(13) 大阪府立大学, 高尾鉄工所, バイオクリーンボイラシステムの開発 (2016)
https://osaka.ehoh.net/plasma/product/biofuel_clean_boiler.pdf

(14) 山本柱, 黒木智之, 藤島英勝, 山本雄理, 吉田昂太, 大久保雅章, プラズマ・ケミカル複合技術を用いたガラス溶解炉向け乾式脱硫脱硝処理, 日本機械学会論文集, 82 (843), 16-00255, total 12 pages (2016).

(15) H. Yamamoto, T. Kuroki, H. Fujishima, and M. Okubo, Pilot-Scale Exhaust Gas Treatment for a Glass Manufacturing System Using a Plasma Combined Wet Chemical Process, Mechanical Engineering Journal, Vol. 3, No. 1, pp. 15-00549–15-00549 (2016).

(16) H. Yamamoto, T. Kuroki, H. Fujishima, Y. Yamamoto, K. Yoshida, and M. Okubo, Pilot-Scale Exhaust Gas Treatment for a Glass Manufacturing System Using a Plasma Combined Semi-dry Chemical Process, IEEE Transactions on Industry Applications, 53 (2), pp. 1416–1423 (2016).

(17) H. Yamamoto, T. Kuroki, H. Fujishima, and M. Okubo, Pilot-Scale NO_x and SO_x Aftreatment Using a Two-Phase Ozone and Chemical Injection in Glass-Melting-Furnace Exhaust Gas, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 55 (6), pp. 6295–6302 (2019).

(18) H. Yamasaki, Y. Mizuguchi, R. Nishioka, Y. Fukuda, T. Kuroki, H. Yamamoto, and M. Okubo, Pilot-Scale NO_x and SO_x Aftreatment by Semi-dry Plasma-chemical Hybrid Process in Glass-melting-furnace Exhaust Gas, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 42, 1, pp. 51–71 (2022).