



## 小特集 大気圧非熱プラズマを活用した環境保全技術の新展開

### 4. 燃焼機器排ガスのプラズマ複合処理技術

大久保雅章, 藤島英勝, 大塚馨<sup>1)</sup>

大阪府立大学大学院工学研究科, <sup>1)</sup>(株)高尾鉄工所

(原稿受付: 2013年1月29日)

燃焼機器排ガスの大気圧プラズマによる後処理に関しては、これまで多くの研究がなされてきたが、後処理にプラズマを単独で使用することは、大量の電力を要し実用的でなく、他の技術を組み合わせた複合的処理が必須である。一方、火力発電所や産業用燃焼機器に対し後処理装置の完備していない新興国では、先進国のそれら施設で通常使用されている SCR (選択触媒還元法) や湿式石灰石膏法の代替となる低コストなプラズマ複合処理が注目を集めている。さらにはハイブリッドエンジンに代表される電気エネルギーの利用性向上や燃焼効率向上による排ガス温度の低下に伴う触媒活性の低下、ナノ微粒子排出防止の解決のため、エンジン排ガスに対するプラズマ後処理が見直されている。本章では燃焼機器排ガスに対し著者らが提案するプラズマ複合排ガス浄化技術に関する最近の成果を、他機関の研究を交えながら紹介する。

#### Keywords:

nonthermal plasma, silent discharge, surface discharge, boiler, diesel engine, catalyst, exhaust gas, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, particulate matter, aftertreatment

#### 4.1 はじめに

東北震災を契機とした昨今の、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。大型の火力発電所に対する排ガス規制が一時的に緩和され、ゴミ焼却炉に対する規制は逆に強化されている。天然ガス LNG 複合火力発電所の新設が進められているが、エネルギー供給バランスの問題から石炭火力発電所も早晚新設されるべきと思われる。一方、学校、病院、ホテル、工場など地域冷暖房に使用されるボイラに対しては、都市ガスへの切り替えが進みつつある。それにつれて、大気汚染防止法に基づく規制値、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<sub>2</sub>とCO)、硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>, 主成分はSO<sub>2</sub>とSO<sub>3</sub>)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>, 主成分はNOとNO<sub>2</sub>)、微粒子状物質(PM, 主成分は飛灰、ばいじん)、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<sub>x</sub>は事前脱硫(燃料中の硫黄を除去)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<sub>x</sub>除去法)を、PMに関してはバグフィルタや電気集じんを行うことで、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、酸性雨の原因となるNO<sub>x</sub>および地球温暖化の原因となるCO<sub>2</sub>の排出である。

NO<sub>x</sub>の排ガス中の濃度は通常数十~数百ppmであるが、

国内火力発電所や地域ごみ処理場燃焼炉においては、NO<sub>x</sub>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過させ、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、アンモニアという有害ガスを利用することや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℃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、通常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、人類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<sub>x</sub>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<sub>x</sub>浄化を行う新しい手段として、本章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]。

CO<sub>2</sub>の処理に関しては、その排ガス中の濃度が10%以上(=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、廃植物油などの未利用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、CO<sub>2</sub>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に50%を超えれば採算が合う可能性がある[2]という報告もあり、今後重点的に研究を進めるべきである。

一方、海外の新興国に目を転じると、例えば中国におい

ては、発電用ボイラはいうまでもなく、民生用の10トン/h以下のボイラにおいても石炭焚きが多用されている。発電用ボイラに対して、近年の火力発電所大気汚染物排出基準の改正によって大気中へのPM(ばいじん)の排出規制が50 mg/Nm<sup>3</sup>から30 mg/Nm<sup>3</sup>へ、特定大都市においては20 mg/Nm<sup>3</sup>以下になるように厳格化されている[3]。他の産業用燃焼炉(製鉄炉ゴミ焼却やガラス溶解炉)の規制もすでに先進国以上に厳しい、あるいは厳しくする動きが進んでおり、産学官を含めた環境対策研究がきわめて活発化し、環境技術の新しい展開を迎えている。ここでは中国のプラズマ環境研究の典型例として、中国のZhejiang University(浙江大学)における研究を紹介する。Keping Yan教授の研究室では、博士課程院生10名、修士課程院生10名を擁し、日本の普通の大学の数倍以上の年間予算が投じられている。大学の中には新しい実験装置や計測機器が並び、学生が産学共同の研究に熱心に取り組みはじめている様子がうかがわれる。図1は研究中の石炭火力発電所向けの排気後処理システムの概要図を従来技術と並べて示したものである。図1(a)は日本を初めとする先進国で採用設置されているSCR脱硝装置—電気集じん(乾式ESP)—脱硫装置(湿式石灰石膏法)の典型的な例[4]である。石炭燃焼ボイラからの排気中のNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、PM(粒子状物質)の総合的除去システムであり、構成が異なる場合があるものの、日本の火力発電所の全てで採用されている。一方、Yan教授が提唱するのは、図1(b)に示すプラズマ装置—電気集じん装置(乾式ESP)—脱硫・脱硝装置(NH<sub>4</sub>OH法)—電気集じん装置(湿式ESP)のシステムである。中国に先進国から技術導入された湿式石灰石膏法脱硫装置は中国では稼働率が悪く[5]、その代わりにここではNH<sub>4</sub>OHとSO<sub>x</sub>を反応させて放電酸化により硫酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の副生物を形成する方法が検討されている。電気集じん器ESPの高圧電源には単相ではなく三相電源の方が平均印加電圧は20~30%も増加し、性能アップし中国では一般化しつつある[6]。ただし日本ではほとんど実用に供されていない。以上、中国の研究の一例を紹介したが、全体的にプラズマ環境技術に携わる研究者の数は日本に比べて多く、研究レベルも格段に向上している。

一方、自動車エンジンに対するプラズマ排ガス処理の研究動向であるが、各国で進められているディーゼルエンジ

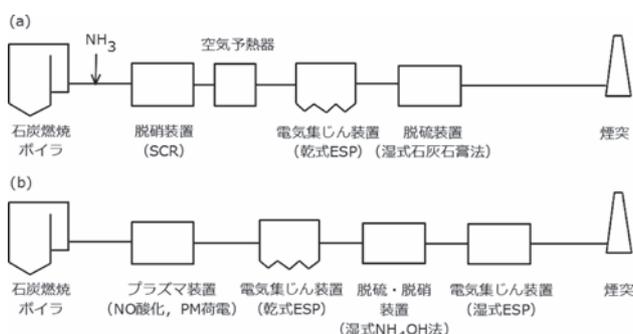


図1 石炭火力発電所の環境浄化システム。

(a)従来型処理システム。

(b)プラズマを用いた中国で提案されているシステム。

ンの排ガス浄化プロジェクトの中で、プラズマ技術はしばしば取り上げられてきた。国内の大学、研究所では、豊橋技科大、大阪府大、東京都市大、岐阜大、RITE等の研究が多く報告され、主要な自動車メーカーもプラズマに興味をもち、研究開発を進めている。国内では2009年に適用開始された自動車排ガス規制であるポスト新長期規制対応のための開発の機運が高まり、その手段の1つとしてプラズマ排ガス処理の多数の研究が実施された。ターゲットはNO<sub>x</sub>およびPMである。研究の過程で明らかにされた成果のうち、以下の二点は重要である。

(1) NO<sub>x</sub>後処理にプラズマを単独で使用することは、エネルギー効率が悪く大量の電力を要し、実用的なエネルギー効率の達成(NO<sub>x</sub>浄化に関しては、浄化エネルギー効率100 g(NO<sub>2</sub>)/kWh以上)は困難であり、触媒、吸着、他のケミカルとの複合処理が必須となる。

(2) PM後処理に関しては、NO<sub>x</sub>処理に比べPMが元来高濃度で存在するためエネルギー効率は比較的良好、DPFやESPに捕集蓄積して処理すれば単独実機で、実用的なエネルギー効率の達成(Dry soot浄化に関しては、浄化エネルギー効率10 g(PM)/kWh以上)は可能性がある。

自動車排ガス処理の研究の動きはきわめて速く、近年、プラズマ処理は、機器の燃費向上、極限的排熱回収、CO<sub>2</sub>の排出量低減策、ハイブリッド化に伴う、排ガス活性化向上手段として再度注目を集めている。ヨーロッパでは近年、フランスの国プロジェクトとして、ディーゼルエンジンの主としてコールドスタート対策として、白金系の貴金属酸化触媒をプラズマと複合させてNO<sub>x</sub>やPMを浄化する研究が行われている[7,8]。特にルノー[8]やプジョーなどの自動車メーカーとの共同研究も行われている。特にガソリン自動車の排ガス(NO<sub>x</sub>、CO、HC)の浄化の切り札として幅広く使用されている三元触媒でさえ、排ガス温度の低下により将来のガソリンエンジンに常に使用できるかどうか不確実であるため、ディーゼルのみならずガソリンエンジン排気浄化に対してもプラズマは有効な手段となりえる。

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<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、PM、CO<sub>2</sub>に対する排ガス処理の必要性はますます高まっている。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。以下では本誌における前報告[9]に以後になされた、大阪府立大学におけるプラズマ複合処理技術の新しい成果について紹介する。

## 4.2 ボイラ排ガス処理

前述の背景の下、我々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[10-12].そして、有害副生成物を抑え、100%に近い高効率でNO<sub>x</sub>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。

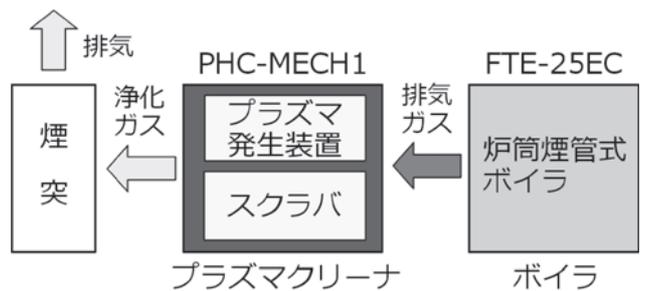
4.2.1 システムの詳細

図2(a)にシステムの全体外観、図2(b)に各部詳細を示す。装置は、炉筒煙管ボイラ、エコノマイザ(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(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)ケミカルスクラバー、煙突から成り、その順番で排ガスが処理され、NO<sub>x</sub>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(O<sub>3</sub>)を注入し、ボイラ出口排ガス中のNO<sub>x</sub>の大半を占めるNOをNO<sub>2</sub>に100%酸化して除去する。形成されたNO<sub>2</sub>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Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>により窒素ガス(N<sub>2</sub>)と少量の無害な硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)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3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。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を構成する。浄化反応(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NO<sub>2</sub>に酸化し、(3)によりNO<sub>2</sub>をNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>と反応させ、NO<sub>x</sub>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)のボイラ部に関し、本システムは、蒸気発生量2.5トン/h、熱出力1,570kW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、近年、カーボンニュートラルを考慮したCO<sub>2</sub>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みられている。本システムでも特殊バーナ(二相流低NO<sub>x</sub>バーナやロータリーバーナ)を使用して、これら燃料にフレキシブルに対応し、CO<sub>2</sub>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



浄化反応

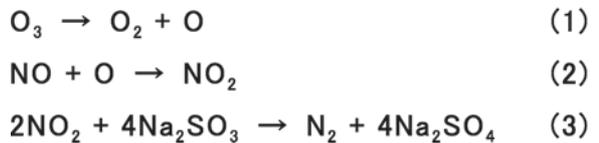


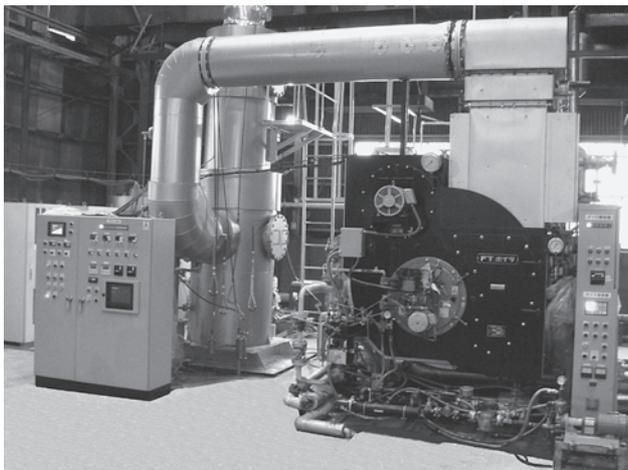
図3 プラズマハイブリッドクリーンシステムの原理。

表1 システムの詳細スペック。  
(a)ボイラ部

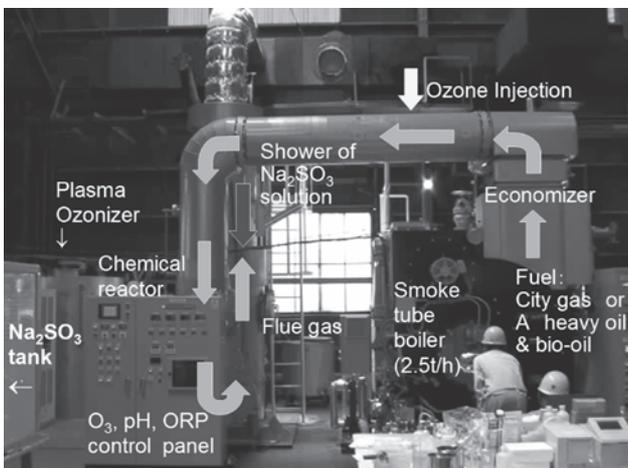
	仕様
形式	炉筒煙管式 FTE-25EC
蒸気発生量	2.5 トン/h (熱出力 1,570 kW)
蒸気圧力	最高 0.9 MPa 常用 0.5 MPa
使用燃料	都市ガス、重油、廃油
排ガス流量	2,100 Nm <sup>3</sup> /h wet
ボイラ効率	92% 以上
バーナ	低NO <sub>x</sub> バーナまたはロータリーバーナ
寸法	胴径 1.62 m, 全長 4.1 m

(b)プラズマクリーナ部

	仕様
形式	PHC-MECH 1
処理後NO <sub>x</sub>	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 <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +NaOH 水溶液
ケミカル制御	燃料流量相関式、ORP、pH制御
消費電力	8.3 kW
寸法	胴径 0.7 m, 全高 3.65 m



(a) 全体外観



(b) 各部詳細

図2 プラズマハイブリッドクリーンボイラ。

国内では発生量の20%程度しか燃料として利用されておらず廃棄されており、多大な処理経費を必要としている。一例として2.5トン/h蒸気発生ボイラで20%バイオマス燃料を使用し年間約600トンのCO<sub>2</sub>低減、かつ廃油処理費用680万円の削減が可能となる。ただし、低質油や難燃性油では燃焼の結果、大量の有害なCO、NO<sub>x</sub>、PMが発生することがある。NO<sub>x</sub>濃度が高くなり、大気汚染防止法の大都市NO<sub>x</sub>上乘せ規制値50ppm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、処理後NO<sub>x</sub>濃度1ppm以下(都市ガス燃料の場合)を実現しており、プラズマ方式としては空冷円筒型無声放電を採用している。都市ガス燃焼ボイラを対象とした場合、消費総電力は8.3kWであり、ボイラ熱出力の0.53%とわずかなエネルギーですむ。

#### 4.2.2 性能試験結果の例

図4にA重油と魚油を燃料とした場合のNO<sub>x</sub>処理の経時変化を表す。魚油は、湾口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68L/h、燃焼排ガス流量が950Nm<sup>3</sup>/hの低負荷の場合の本システムの性能試験結果の一例である(Nm<sup>3</sup>は0℃、1気圧での排ガス体積を表す)。なお、縦軸のNO、NO<sub>x</sub>濃度は法令に基づきO<sub>2</sub>濃度4%換算値としている。図からわかるようにボイラ出口(MP1)での未処理NO<sub>x</sub>濃度は、魚油の場合に約110ppm、A重油の場合に約100ppm、魚油の場合には150分、A重油の場合には約300分の連続処理において、処理後排出NO<sub>x</sub>はそれぞれ10ppm、15ppm以下に保たれている。すなわち約85%の脱硝率(NO<sub>x</sub>浄化率)が実現されている。

なお、よりクリーンな燃料である都市ガス13Aを燃料とした場合には、ボイラ出口での未処理NO<sub>x</sub>濃度は油燃料の場合に比較して低くO<sub>2</sub>濃度5%換算値で23~27ppmであり、430分の連続処理において、排出NO<sub>x</sub>は1ppm以下に保たれる結果を得ている[13]。まさに究極のNO<sub>x</sub>ゼロエ

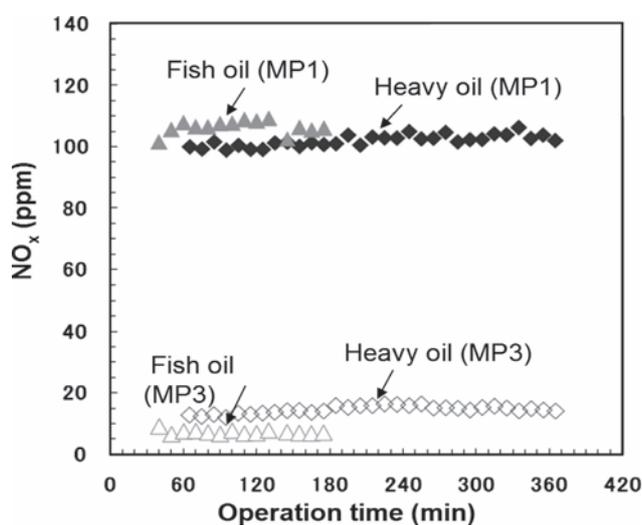


図4 プラズマハイブリッドクリーンボイラの性能試験結果(魚油およびA重油燃焼)。

ミッションが実現されたといつてよい。

#### 4.3 ディーゼルエンジン排ガス処理

近年、船舶ディーゼルエンジンの排ガス中のPMとNO<sub>x</sub>の効果的な浄化技術に対する期待が、国際海事機関(IMO)環境規制の厳格化に伴い、国際的に高まっている[1]。ハニカムセラミックDPF(diesel particulate filter)は、ディーゼル車では実用化され、酸化触媒による連続再生方式(捕集PMの燃焼除去をエンジンを運転しながら連続的に行なうこと)が実績をあげているが、含硫黄ディーゼル油を燃料とする船舶ディーゼルに対しては、酸化触媒が硫黄被毒のため使用困難であり、新しい方法を開発する必要がある。

ここでは、船舶ディーゼルのための硫黄被毒のないDPF再生方法を確立するため、我々が提案し実験室で検討してきた非熱プラズマラジカル注入法[14, 15]について、実機パイロット規模のエンジンベンチ試験を行った結果ならびに、プラズマ複合処理によるNO<sub>x</sub>浄化の結果を解説する。

##### 4.3.1 実験装置ならびに実験方法

図5は試験装置の概略図である。供試エンジンは、船舶ディーゼル発電機(ダイハツディーゼル株、型式5DK-20、5気筒、最大出力=800kW)であり、例えば自動車運搬船、客船、タンカー内に複数台設置され、船内電力を供給する補機である。船舶ディーゼル油(MDO, marine diesel oil、硫黄=0.075%、熱量=45.4MJ/kg)を燃料とした。排ガス流量は、エンジン負荷25%の場合に1,460Nm<sup>3</sup>/h、エンジン負荷50%の場合に2,530Nm<sup>3</sup>/hである。排ガスは2配管に分流され、全流量の約5%がハニカム型壁流動式(wall-flow type)セラミックDPFを通過し、残りはバイパスされる。分岐流量は流量調整弁により調整される。DPFによりPMの95%以上が捕集される。DPFに捕集されたPMをプラズマオゾンナイザによって形成されたオゾンを注入することによって燃焼除去(DPF再生)する。排ガス

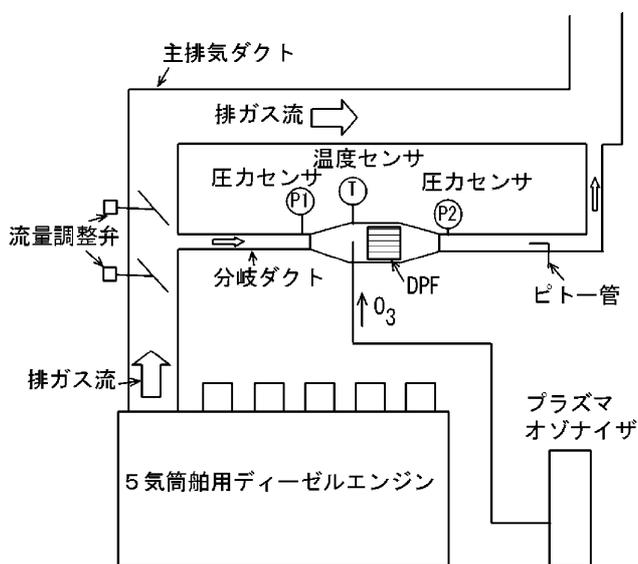


図5 船舶ディーゼルに対するプラズマDPF再生PM燃焼のためのパイロット試験装置。

温度は温度センサ T1, DPF の圧力損失は上流および下流の圧力センサ P1 および P2 で計測する。オゾン注入し圧力損失が低下すれば DPF に捕集された PM が燃焼除去されたことがわかる。

プラズマ装置としては無声放電式オゾナイザ (O<sub>3</sub> = 90 g/h) を使用し、濃度 4.7% の O<sub>3</sub> を DPF 上流に注入し、捕集 PM を O や NO<sub>2</sub> 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外観とその性能を表 2 に示す。同心円筒型無声放電リアクタが 10 本内蔵されており、大気から PSA (Pressure Swing Absorption) 装置で酸素を分離し、リアクタに流すことで高濃度オゾン形成する装置である。

4.3.2 PM 処理に関する実験結果

図 6 に DPF 再生中の、DPF 前後の圧力差および排気ガス流量の経時変化の例を示す。排気ガスの初期分岐流量は約 100 Nm<sup>3</sup>/h に設定された。図において O<sub>3</sub> 区間が記入されている時間にプラズマを ON にして、オゾン注入している。エンジンの負荷 (出力) は 0 ~ 300 分で 50%, 排気ガス温度は 300°C, 300 ~ 410 分で 25%, 排気ガス温度は 320°C, 410 ~ 600 分で 50%, 排気ガス温度は 320°C であった。

実験結果において、プラズマ OFF の PM 捕集プロセスでは、圧力差は増加し、流量は減少している。しかしプラズマを印加し、O<sub>3</sub> を注入することで、両者は回復している。以上、船舶ディーゼルエンジンに対し DPF の連続再生に初めて成功し、各種基本的再生特性を明らかにした。全量処理のためのオゾナイザ消費電力は現状ではエンジン出力の約 5% である。

表 2 無声放電オゾン発生装置の仕様。

Type	EW-90Z
O <sub>3</sub> mass rate	0 ~ 90 g/h
O <sub>3</sub> concentration	0 ~ 100 g/Nm <sup>3</sup> (=4.7%)
O <sub>3</sub> flow rate	15 L/min (0.9 Nm <sup>3</sup> /h)
Ozonizer	Air cooled cylinder Silent discharge (AC)
O <sub>2</sub> generation from amb. air	PSA method (O <sub>2</sub> more than 90%)
Power consumption	PSA 1.6 kW Discharge 1.5 kW
Dimension	740W x 925D x 1840H

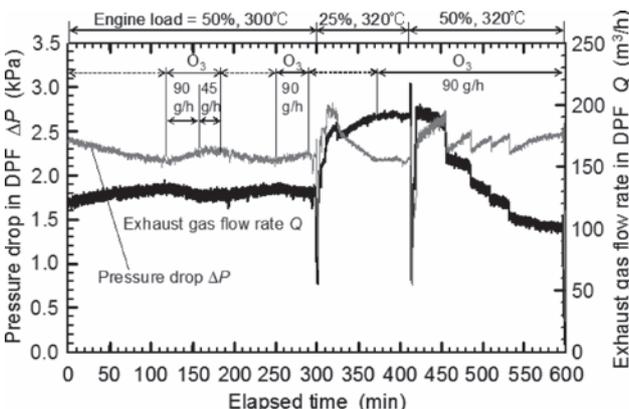


図 6 各種オゾン注入速度における DPF の再生結果。

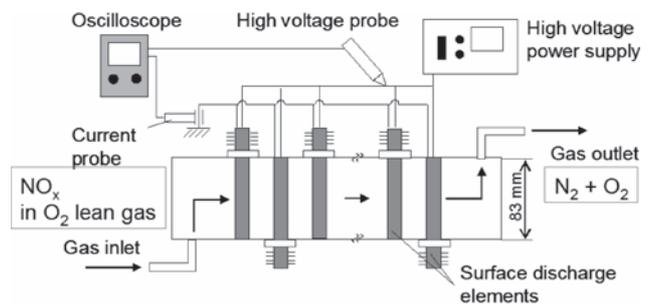
4.3.3 NO<sub>x</sub> 処理に関する原理と実験結果

IMO (国際海事機関) による船舶ディーゼルエンジンの排出国際規制のうち、2016年に実施される NO<sub>x</sub> 排出に関する第三次規制は極めて厳しい。規制はエンジンの定格回転数に対する、エンジン単位出力エネルギー 1 kWh あたりの NO<sub>2</sub> 換算の NO<sub>x</sub> 排出規制質量流量 g(NO<sub>2</sub>)/kWh で表現されており [1], エンジンの定格回転数が 900 rpm の場合、現行の第二次規制に対し 6.9 g/kWh すなわち 6.9/9.2 × 100 = 75% の大幅な削減となる。これを達成するためにはエンジンの燃焼改善だけでは困難で、後処理を行うことが必須となる。そこで近年は企業との共同研究により、プラズマ複合 NO<sub>x</sub> 処理に取り組んでいる。

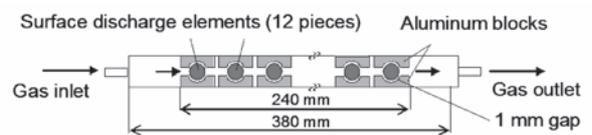
本プラズマ複合処理システムの NO<sub>x</sub> 浄化の原理は以下のとおりである。NO<sub>x</sub> 浄化を吸着剤を用いた NO<sub>x</sub> 再循環とプラズマ処理を複合させた排ガス処理により行う。NO<sub>x</sub> を酸素リッチな通常運転状態で吸着剤に吸着させた後に、酸素リッチ (O<sub>2</sub> < 2% が望ましい) で CO および HC (炭化水素) リッチな状態で、NO<sub>x</sub> が廃熱による加熱で定期的に吸着剤より高濃度脱着される。脱着された NO<sub>x</sub> はプラズマにより形成された N ラジカルにより N<sub>2</sub> に還元浄化される。反応式は以下のようになる。



この反応は酸素リッチな状態で促進されることがわかっているため、効果的に実現するには窒素ガスを利用するか、酸素リッチな窒素ガスを酸素透過膜によって供給するか、あるいはエンジン運転モード (燃料注入方法) を制御することで実現する。本実験では窒素ガスを用いる。本システムでは吸着過程でプラズマを発生させる必要がなく、また吸着により高濃度化された NO<sub>x</sub> を短時間でプラズマにより処理するため、原理的に浄化のためのエネルギー効率の飛躍的向上が期待できる。図 7 に脱着した NO<sub>x</sub> を酸素リッチな状態で N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> に分解するプラズマリアクタの概略を示す [16]。ダクトの中に 12 本の沿面放電素子が配置されてお



(a) プラズマリアクタの上面図 (V<sub>p-p</sub> = 5kV, f = 20 kHz, P = 120 W)



(b) プラズマリアクタの側面図 (cross-sectional view)

図 7 沿面放電プラズマを用いた高濃度 NO<sub>x</sub> 処理プラズマリアクタ。

り、素子表面の電極上にプラズマが形成され、ガスが表面近傍を通過する際に反応がおき、浄化される。印加電圧は交流20kHz、Peak to peak 電圧 5 kV、出力 120 W である。

また、これまでの一連の研究で、排ガス成分をエンジンに再循環させることによりNO<sub>x</sub>が低減できる知見を得ている[17]。この排ガス成分をエンジンの吸気に再循環させてNO<sub>x</sub>低減を行うことをEGCR (Exhaust gas component recirculation, 排ガス成分再循環)と呼ぶ。本研究では、EGCR効果を利用してシステムのNO<sub>x</sub>処理性能の向上を図るために、脱着過程で高温になった吸着剤の予熱を利用して脱着過程で残留したNO<sub>x</sub>を吸着剤より脱着し、エンジン吸気に再循環させ、より性能の高いNO<sub>x</sub>浄化を実現する。

図8はA重油(MDO)を燃料とした場合の小型単気筒ディーゼルエンジン(排気量219 mL, 出力2 kW)のNO<sub>x</sub>処理試験結果の一例[18]であり、横軸は経過時間、縦軸は単位がg(NO<sub>2</sub>)/hでNO<sub>x</sub>排出質量流量を意味する。未処理の排ガス中のNO<sub>x</sub>を白丸で、処理後のNO<sub>x</sub>を黒丸で表している。吸着-脱着プラズマ処理-冷却排ガス循環処理を組み合わせて繰り返し処理を行っている。A重油燃料ディーゼル排ガスは軽油燃料に比べ燃料中のN分が多いため未処理NO<sub>x</sub>濃度が高く(660~770 ppm)、非熱プラズマ処理が効果的に作用し、プラズマ単独の除去エネルギー効率が93.9 g(NO<sub>2</sub>)/kWh、図の15回目の処理過程においては、システムエネルギー効率(プラズマ処理とEGCRをあわせた除去効率)385 g(NO<sub>2</sub>)/kWhを記録した。エンジン回転数900 rpmの場合のIMO第3次規制にこの性能を当てはめると、6.9 g/kWhの削減のためにエンジン出力のわずか(6.9/385)×100=1.8%のプラズマ電力で浄化が可能となる。

なお、船舶ディーゼルエンジン実機を用いた試験も行っており、成果は今年度からプラズマ環境や船舶関連の学術論文として多数発表していく計画である。

#### 4.4 おわりに

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たが、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、FT-IR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。

本章ではプラズマ複合排ガス処理技術の適用の例として、初めに国内外の研究機関の動静を紹介し、次に我々の成果であるプラズマハイブリッドクリーンボイラを紹介・解説した。なお、本ボイラの実用化例は大阪府立大学発の当該技術の初めてのものであり、「プラズマハイブリッドクリーンボイラ(登録商標)」として、(株)高尾鉄工所から2012年に商品化され販売中である。つづいて、ディーゼルエンジン排ガス処理に関してラジカル注入と低酸素プラズマを用いた船舶ディーゼル排ガス処理の実証試験を紹介した。このシステムの実用化は国際的な環境保全問題解決策

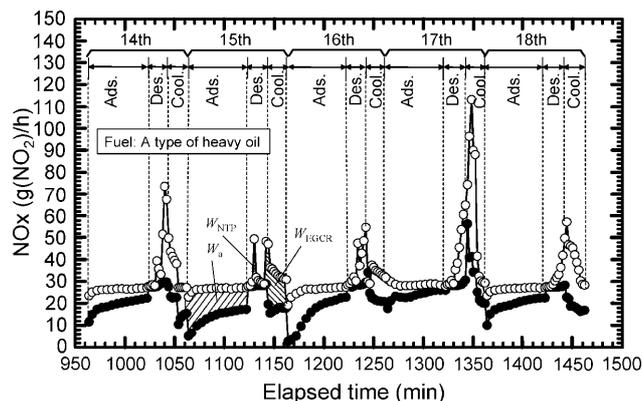


図8 マリンディーゼル油(MDO)を燃料とした場合のディーゼルエンジン排ガスNO<sub>x</sub>浄化の結果。

(自動車、船舶)としてインパクトは非常に大きく、今後も重点的研究を進めていく。

これらシステムの原理とその他の詳細な試験結果は、主としてアメリカ電気電子学会産業応用部門論文集(IEEE Transactions on Industry Applications)等に連続して掲載され世界に公表していることを付記する(ScopusのAuthor searchのリンクを[19]に示す)。

本章で紹介した研究の多くは大阪府立大学・黒木智之氏、桑原拓也氏、大阪工大・吉田恵一郎氏との共同研究によるものである。また、研究の一部は科学技術振興機構(JST)研究開発資源活用型(終了)と日本学術振興会科研費基盤研究(A)(No. 24246145, 継続中)の補助を受けている。

#### 参考文献

- [1] 大久保雅章ほか：伝熱 51, 55 (2012).
- [2] L.F. Spencer and A.D. Gallimore, Plasma Chem. Plasma Process. 31, 79 (2011).
- [3] 中国環境保護部, 国家品質監督検査検疫総局：火力発電所大気汚染物排出基準 (GB-13223-2011) (2011).
- [4] 定方正毅：大気クリーン化のための化学工学 (培風館, 1999).
- [5] 日経ビジネス Line, 「環境ビジネス」宴の後の泥沼, 発電所の脱硫装置の4割に問題, 過当競争のツケ, 2011年1月31日.
- [6] J. Zhu *et al.*, J. Electrostat. 70, 285 (2012).
- [7] M.J. Kirkpatrick *et al.*, Appl. Cat. B: Environ. 117-118, 1 (2012).
- [8] A. Leray *et al.*, Proc. IEEE ICOPS2012, No.1E-3 (2012).
- [9] 大久保雅章：プラズマ・核融合学会誌 84, 121 (2008).
- [10] H. Fujishima *et al.*, IEEE Trans. Ind. Appl. 47, 2210 (2011).
- [11] H. Fujishima *et al.*, IEEE Trans. Ind. Appl. 46, 1722 (2010).
- [12] H. Fujishima *et al.*, IEEE Trans. Ind. Appl. 46, 1707 (2010).
- [13] 大久保雅章：未来材料 12, 4 (2012).
- [14] M. Okubo *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. 28, 173 (2008).
- [15] M. Okubo *et al.*, IEEE Trans. Ind. Appl. 45, 1568 (2009).
- [16] A. Mihalcioiu *et al.*, IEEE Trans. Ind. Appl. 46, 2151 (2010).
- [17] K. Yoshida *et al.*, J. Hazardous Mat. 231-232, 18 (2012).
- [18] 桑原拓也 ほか：日本機械学会論文集 78B, 1029 (2012).
- [19] <http://www.mokubo.com/personal/scopus.html>