

環境生命工学専攻	学籍番号	977472
申請者氏名	金 賢夏	

指導教官氏名	水野 彰
--------	------

論文要旨

論文題目	Application of Non-thermal Plasma in Environmental Protection (パルス放電プラズマを用いる環境保護技術に関する研究)
------	--

本研究はパルス放電プラズマによる NO_x, SO_2 など環境汚染物質の除去への応用を目的とする。特に効率向上とともに反応の選択性を高めるためパルス放電プラズマと触媒を併用するシステムの開発を目的とした実験的検討を行った。また放電プラズマによるガス処理プロセスの性能評価について検討を行った。従来性能評価の指標としてよく使われているエネルギー収率(g/kWh), エネルギーコスト(eV/molecule)そして G-Value などは汚染物質の濃度減少を投入エネルギーの直線関数と取り扱っているため与えられた条件下でも異なる値を示す。実際放電プラズマ中でのガス濃度の変化は投入エネルギー(SIE; Specific input energy)に対し指数減少を示すのが殆どである。これらの経験より放電プラズマ反応器内での汚染物質の挙動を比投入エネルギーの関数として考える半経験式を導入した。また実験結果をこの式でプロットすることでエネルギー定数 k 値が求められる。NO を用いる実験から初期濃度とガス温度の上昇は k 値と指数減少の関係であることが分かった。これより放電プラズマプロセスは低温で低濃度の汚染物質の処理に適していることが明らかになった。与えられた条件におけるエネルギー定数 k が分かればある除去率を得るのに必要なエネルギー量が簡単に計算できるため実際のプロセス設計に非常に重要な情報を提供できると考えられる。

放電プラズマによる De- NO_x プロセスにおけるエネルギー消費の低減の方法として TiO_2 とパルス放電プラズマを併用したプロセスを検討した。光触媒としてよく知られている二酸化チタン(TiO_2)触媒を紫外線(波長 400nm 以下)照射の代わりにパルス放電プラズマで駆動することで窒素酸化物(NO_x)の酸化効率が非常に向上することを明らかにした。また過酸化水素(H_2O_2)はこのシステムに有効な添加剤であることを報告した。これは気相放電によるプラズマ化学反応と触媒表面での表面反応を同時に利用するのが従来のプロセスと区別出来る大きい特徴である。また放電プラズマを用いる脱硝プロセスの代表的な副生成物であるオゾンと N_2O などの生成も非常に低いレベルであることも報告した。しかしエチレンを添加剤として使用すると酸化反応とともに還元反応による NO_x の除去も起こるが N_2O への選択性が高いことから二酸化チタン触媒は

還元処理よりは酸化プロセスに適していることが分かった。

移動発生源から排出されるNO_xの除去には還元プロセスが望ましい。従来のSCR法では通常触媒の動作温度が350℃以上でそれより低い低温領域では脱硝効果が見られない。そして放電プラズマの場合酸素リーチ条件下で還元反応を選択的に誘起するのは難しい。しかし放電プラズマと触媒の組み合わせは従来の単独プロセスとは異なる反応系を構築できる可能性を有している。たとえばSCRプロセスでも多くの触媒がNOよりNO₂に対し活性と選択性が高いとともに動作温度が100℃程度下がると報告されている。一連の実験からγ-アルミナと放電プラズマを併用するシステム(PDC; Single-Stage process)では150℃程度の穏やかな温度条件下でNO_xの還元除去が可能であることを見出した。添加剤を使用しない条件下では酸化的吸着により除去されるが還元剤の使用条件下では還元反応が支配的であることが分かった。炭化水素(C₂H₄), アルコール(CH₃OH, C₂H₅OH)などテストした添加剤の中エタノールが一番効果的であった。アセトアルデヒドを用いた実験からこれらの添加剤から生成されるアルデヒド類の役割が重要であると考えられる。本研究の実験条件下では還元におけるエチレンの効果は大きくなかった。NO/NO_xの除去率は空間速度(GHSV)の増加につれてほぼ直線に近い減少を示した。これからもγ-アルミナを用いるPDCシステムによるNO/NO_x除去において触媒反応の重要性が明らかになった。また触媒種類をγ-アルミナのみの場合とγ-アルミナ+TiO₂またはγ-アルミナ+BaTiO₃などを調べたがそれほど効率向上は認められなかった。また放電分と触媒を分離したシステム(PE-SCR; Two-stage process)によるNO_x除去実験を行った。ハニカム型のCo-ZSM-5触媒を用いる場合27kJ/Nm³のSIEで88%程度のNO_x除去率が得られた。

パルス放電プラズマによるアンモニア(NH₃)無添加条件下でのSO₂の除去を行った。殆どの場合SO₂除去実験にアンモニアを添加しているが、この場合NH₃-SO₂-H₂Oの熱化学反応によるプラズマ無しでも90%以上の効率を得られる。しかしアンモニア(NH₃)無添加条件下で放電プラズマによるSO₂除去に関する情報は数少ない。実験からガス状プラズマ反応によるSO₂除去は難しくエネルギーコストが高いことが判明した。湿式プラズマ反応器ではSO₂除去は主に吸収による起こるがガス状パルス放電プラズマが水中でのSO₂酸化を促進することが判明した。メタノール水溶液を用いた実験結果からOHラジカルがこの反応に係る主な活性種であることが判明した。

2000年2月22日

環境生命工学専攻	学籍番号	977472		
申請者氏名	金 賢夏		指導教官氏名	水野 彰 藤江幸一 恩田和夫

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	Application of Non-thermal Plasma in Environmental Protection (パルス放電プラズマを用いる環境保護技術に関する研究)
------	--

The main objective of this work is to investigate the application of non-thermal plasma using pulse corona discharge for the protection of environmental pollution. General survey of the state-of-the-art of non-thermal plasma has been briefly presented. A special concern has been paid to enhance the system performance in NO_x removal and to realize NO_x reduction under conditions of oxygen rich and moderate temperature. For this purpose, a combined system of pulse corona discharge with catalyst has been investigated.

As an alternative of the conventional parameters (energy yield, the energy cost and the G-value), energy constant k was introduced for evaluation of system performance. The effects of various parameters were connected to the energy constant. Various kinds of additives were also evaluated based on the energy constant k . Various approaches have been made to find the possibility of NO_x reduction using the combined system of pulse corona process and catalysts. Two kind of combined system have been tested; Single-stage (PDC) system and Two-stage (PE-SCR—plasma enhanced selective catalytic reduction) system. Several catalysts of γ -alumina, TiO₂, Co-ZSM-5 and zeolite have been tested. In the PDC system with TiO₂ catalyst the main pathway of NO_x removal was found to be oxidative adsorption on the TiO₂ catalyst. However, in the PDC system with γ -alumina catalyst reduction of NO_x to N₂ was possible in the presence of additives. In the two-stage configuration Co-ZSM-5 catalyst found to be effective in the reduction of NO₂ at around 150°C.

In the SO₂ removal experiments without ammonia addition showed that the gas-phase oxidation of SO₂ is small and energy intensive. It has found that the gas-phase pulsed corona discharge enhances liquid-phase reaction of SO₂. One interesting finding is that the gas-phase corona enhances the liquid-phase oxidation of the absorbed SO₂. Degradation of phenol in liquid using the gas-phase pulse corona also supported this observation.