

非平衡プラズマ燃焼を用いた 廃油の再利用システムの研究

Study of Waste oil Recycling System by Non-Thermal Plasma-assisted Combustion

1. はじめに

当社はこれまでPCB(ポリ塩化ビフェニル)無害化処理設備の設計および製作という形で、環境事業の一端を担ってきた。PCBのように発癌性が疑われる物質は、国の法律により環境への放出が厳重に管理されており、安全な無害化処理が必要である。今後はこのような有害な廃棄物を安全に処理するだけでなく、エネルギーリサイクルやマテリアルリサイクルができる、より付加価値の高い技術が求められてくると考えられる。

このような背景の中で、当社はPCB無害化処理設備で培った真空技術を応用し、非平衡プラズマを用いた新しい廃棄物処理方法を研究してきた。前報⁽¹⁾ではマイクロ波を照射して非平衡プラズマを生成し燃焼を支援することで、廃油の分解率が向上し、可燃性ガスをより多く生成できることを示した。本報では廃油の分解に加えて、エネルギーと有価物を併産(コプロダクション)する再利用システムを提案し、その実用化の可能性について報告する。

2. 再利用システムの概要

本再利用システムは、廃油処理、発電および材料合成の3つの機能を有するシステムである。概略図を図1に示す。

まず廃油は、マイクロ波を用いた廃油処理装置によって非平衡プラズマ燃焼で分解される。マイクロ波を用いてプラズマを生成し燃焼を支援することで、マイクロ波を用いない場合と比較して安定した廃油処理が可能である。また、低い酸素濃度でも安定した燃焼が可能であり、廃油を効率的に可燃性ガスに改質可能である。

次に発電では、廃油処理で生成した可燃性ガスを燃焼させてガスタービンで発電しエネルギーを回収する。材料合成では、廃油分解時に可燃性ガスとともに生成する煤からフラレン等の利用価値の高い材料を抽出し利用する。

このように再利用システムは、廃油の分解だけでなく、発電および材料合成を行うことを目的とした複合システムである。なお、本再利用システムおよび廃油処理方法の関連技術は特許取得済みである⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。

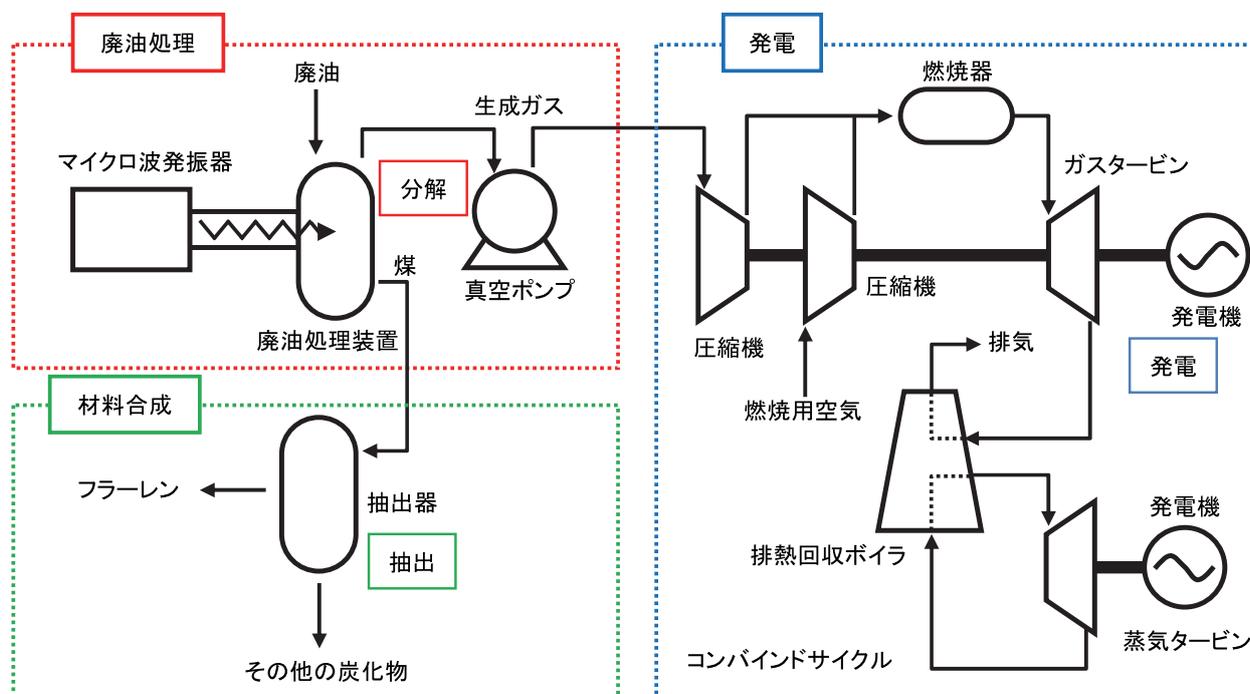


図1 再利用システム概略図

※電力事業部 環境エネルギー技術部 プラントシステムG

3. 実験およびシステム解析

提案する再利用システムが実用化可能であるか、各装置について能力を調査した。

廃油処理で用いる非平衡プラズマ燃焼の特性については既報にて報告した⁽¹⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。本報では、既報の一部を紹介するとともに、新たに発電時の評価に必要な生成ガスの組成を詳細に調査したので報告する。

発電については、実際の発電機を用いた実験が困難であるため、シミュレータを用いたシステム解析で再利用システム全体のエネルギー収支を求めた。

材料合成については、廃油処理装置で回収された煤から今後利用拡大が期待されているフラーレンを抽出し、その生成量から採算性を検討した。

3.1 廃油処理

(1) 実験の目的

これまでの研究で、非平衡プラズマ燃焼では可燃範囲の拡大など燃焼の安定性が向上することを明らかにした。図2にマイクロ波を照射した非平衡プラズマ燃焼時と、マイクロ波を照射しない減圧燃焼時の発光スペクトルの違いを示す。マイクロ波を照射した場合はラジカルの発光強度が総じて増加し、中でもOHラジカルの発光強度は大きく増加する。OHラジカルは反応性が高く、燃焼に重要な役割を果たすため、OHラジカルの増加が可燃範囲の拡大など、燃焼安定性を向上させているものと考えられる。

もう一つの特徴に生成ガスの変化がある。図3に廃油分解時のガス生成率を示す。マイクロ波を照射した非平衡プラズマ燃焼では、水素および一酸化炭素のような可燃性ガスの生成率が増加し、逆に二酸化炭素の生成率が低下する。単純に非平衡プラズマ中に二酸化炭素を導入しても一酸化炭素と酸素に分離することから⁽⁷⁾、非平衡プラズマ中では二酸化炭素の生成が抑制され、一酸化炭素の生成が促進される傾向にある。ラジカル増加による反応促進や、化学平衡の変化の影響と考えられるが、そのメカニズムについては今後の研究課題である。

本報では、この非平衡プラズマ燃焼を用いた処理装置から生成する可燃性ガスを用いて発電した場合にどの程度の効率で発電可能か調査することが目的である。そのためには、酸素比を変化させた場合の生成ガス組成およびガス量をより詳細に調査する必要がある。そこで、酸素比を変化させて廃油を分解し生成ガスを調査する実験を行った。

(2) 実験装置および実験条件

今回の実験は廃油に電気絶縁油を用いた。当社の主力製品は変圧器であり、使用済みの電気絶縁油を有効利用することはゼロエミッションを進める上で重要なことである。

廃油処理装置は、マイクロ波発振器、反応管、真空ポンプ、

熱交換器、回収タンク、圧力調整バルブおよび隔膜式圧力計から構成されている。装置仕様を表1に実験装置の概略を図4に示す。反応管内を真空ポンプにより減圧し、マイクロ波を照射することで、非平衡プラズマが生成する。今回は照射するマイクロ波の出力を350Wとした。生成した非平衡プラズマ中に廃油を噴霧すると、廃油が自然に着火し燃焼が開始する。本実験では酸素供給量を7L/minで一定とし、廃油の供給量を変化させて酸素比(投入酸素量と完全燃焼に必要な酸素量の比)を0.4-1.48に変化させて処理実験を行った。廃油分解時の生成ガスは熱交換器にて常温まで冷却して排出する。また、生成ガスは真空ポンプの出口で採取し、水分を除去した後にガスクロマトグラフにより組成を分析した。廃油分解中は条件によって系内圧力が変化するため、隔膜式圧力計により系内圧力測定し、真空ポンプ前段に設置した圧力調整バルブを用いて4kPaで一定となるよう調整した。

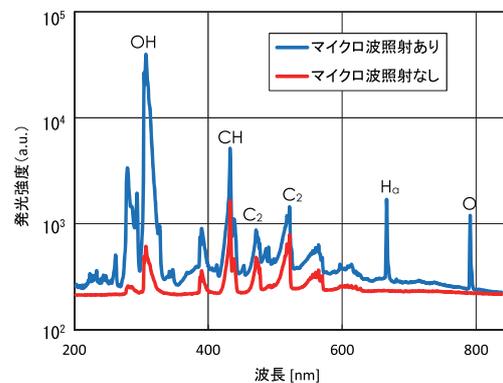


図2 廃油分解時の発光スペクトル(酸素比0.48)

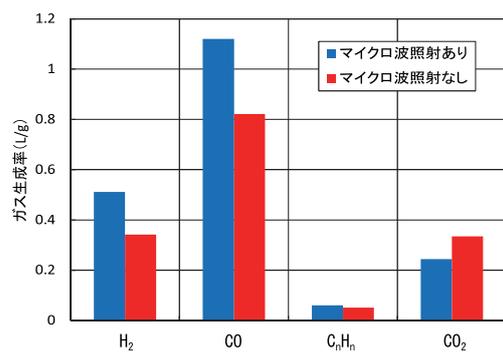


図3 廃油からのガス生成率(酸素比0.48)

表1 廃油処理の実験装置仕様

装置名	項目	仕様
マイクロ波発振器	発振方式	マグネトロン
	発振周波数	2.45 ± 30GHz
	出力可変範囲	0-1000W
真空ポンプ	排気能力	162L/min
熱交換器	冷媒温度	10-20℃

(3) 実験結果

廃油処理時の生成ガス組成は酸素比によって変化する。酸素比を変化させた場合の組成の変化を図5に示す。酸素比1以上では完全燃焼に必要な量の酸素が供給されているため、主に二酸化炭素が生成される。酸素比を減少させると、燃焼に必要な酸素量が不足してくるため、二酸化炭素が減少し、水素および一酸化炭素などの可燃性ガスの割合が増加する。これは一般の燃焼と同じ傾向であるが、非平衡プラズマ燃焼ではそれがより顕著になる⁽⁶⁾。また、酸素比0.4以下では燃焼が不安定となり、未燃の絶縁油が反応管下部から回収された。

酸素比が変化すると生成ガスの発熱量も変化する。図5の生成ガス組成に各気体の発熱量および排ガス生成量を乗ずることで生成ガスの発熱量を求めることができる。

図6に酸素比を変化させて廃油を処理した場合の生成ガス発熱量の変化を示す。酸素比を低下させると生成ガスの発熱量は増加する傾向にある。この結果を用いて、次項の発電システム解析を行った。

ガスタービン発電の燃料には一般的にLNG(天然ガス)が使用されている。燃料の発熱量がLNGと比較して低すぎると、ガスタービンでの発電が困難になる。低い発熱量の燃料をガスタービンで利用している実用化例では、高炉ガスを用いたガスタービン発電がある。高炉ガスのようなLNGの10分の1程度しか発熱量がない排ガスであっても、ガスタービン発電は可能である。今回の生成ガスは、酸素比0.4-0.65では発熱量が10MJ/kg以上となり、LNGの5分の1の発熱量を確保できるため、ガスタービンでの発電は可能であると考えられる。

3.2 発電システム解析

(1) 解析条件

非平衡プラズマ燃焼では、酸素比0.5程度の著しい酸素不足の条件であっても、安定して廃油を分解可能である。炭化水素である廃油は、酸素不足状況下であるため完全燃焼せず、大半は水素および一酸化炭素のような可燃性ガスに分解される。この廃油からの生成ガスを用いて、ガスタービンで発電を行った場合のシステム解析をプロセスシミュレータHYSYS(Pango, 1997)で行った⁽⁸⁾。解析条件は表2にまとめて示す。また、その他圧縮機等の構成装置の効率等は、小型プラントを想定して80%とした⁽⁹⁾。

燃焼反応モデルにはギブス自由エネルギーモデルを用いた⁽¹⁰⁾。ギブス自由エネルギーモデルは、化学反応が各成分のギブス自由エネルギーが最小な状態で平衡することを利用したモデルである。今回のシステム解析の場合は、温度、圧力および空気比から燃焼反応を予測することができる。

廃油の再利用システムの発電には、コンバインドサイクル発電を採用することを検討した。コンバインドサイクル発電は、ガスタービンと蒸気タービンを組み合わせて発電をする

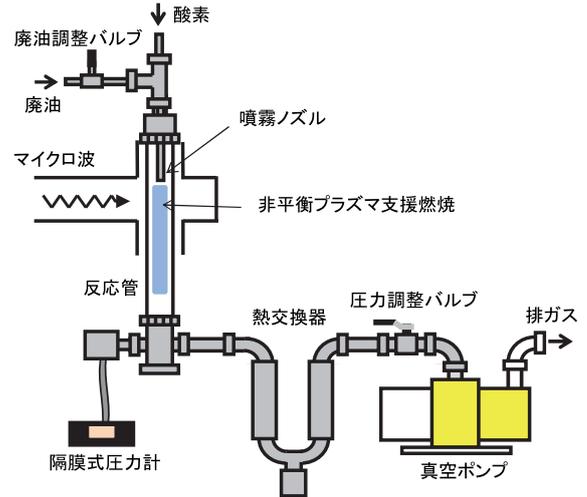


図4 廃油処理の実験装置概略図

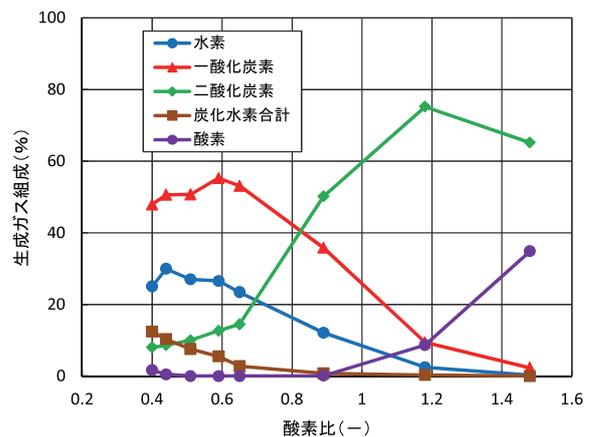


図5 生成ガス組成の変化

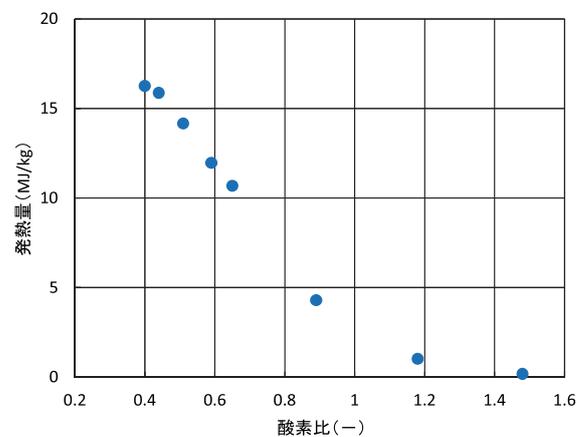


図6 生成ガス発熱量の変化

方式で、ガスタービン単体と比較して高効率で発電可能である。今回はコンバインドサイクルを用いて、生成ガスの熱エネルギーを効率的に回収し、再利用システムのエネルギーリサイクル率を向上させることを解析条件とした。

(2) 再利用システムのエネルギー収支

発電システム解析の結果から、再利用システムを運用した場合のエネルギー収支を計算した。ここで、再利用システムに必要な電力は、廃油処理装置と発電装置の運転に必要な電力とした。廃油処理装置の運転に必要な主な電力は、マイクロ波発生装置と真空ポンプであり、それぞれ0.7kWである。発電装置の運転に必要な電力は、標準的な小型プラントを想定して、プロセスシミュレータで計算した。

エネルギー収支の計算結果を図7に示す。システム解析から酸素比0.40-0.44であれば、再利用システムに必要なエネルギーを自給できることが明らかとなった。酸素比が増加すると共にエネルギー収支はマイナスとなり、外部からのエネルギー供給が必要となるが、酸素比0.65であっても、システムの6割程度の電力を賄える。

通常の燃焼よりも高い分解能力が必要な難燃性の有機廃棄物などの処理には高いランニングコストが必要であるが、本システムでは、そのエネルギーの多くを自給できるため大きなメリットがある。

3.3 材料合成

前記の廃油処理装置で、低い酸素濃度で廃油を分解すると可燃性ガスとともに、煤が生成する。図8に装置から回収された煤の写真を示す。煤は黒色で、成分は様々な炭素化合物の集合体である。その中には利用価値の高い有用な炭素化合物が含まれている。今回はその中でフラーレンに着目した。フラーレンは数十個の炭素原子からなる炭素の同素体であり、代表的なものには、炭素原子がサッカーボール状の構造をしたC₆₀やC₇₀がある。図9にC₆₀の炭素構造を示す。フラーレンは強固な構造である一方で、高い化学反応性を有するなど優れた特性があり、様々なフラーレン化合物の研究が進められている。応用先としては、化粧品、医薬品および半導体材料などの分野が期待されている。

今回は熱交換器と配管内に堆積した煤を回収し、煤中のフラーレンの定量を行った。実験装置は廃油処理時と同様である。廃油供給速度1kg/h、酸素比は0.50で一定とし、絶縁油を5.13kg分解して煤を生成した。定量は液体クロマトグラフ質量分析法を用いて行った。

回収できる煤の量および煤中のフラーレン濃度から、廃油から合成できるフラーレンの量を測定した。廃油処理装置にて、廃油を5.13kg分解した結果、実験後に熱交換器および配管内から、合計15.4gの煤が回収できた。この結果から廃油からの煤生成率は0.3%となる。

回収した煤をトルエン／ヘキサン混合溶媒に溶解して、

表2 ガスタービン発電のシステム解析条件

条件	内容
廃油供給量	1kg/h
タービン入口温度	1400°C
ガスタービン圧力比	20
蒸気タービン入口温度	560°C
蒸気タービン圧力比	100

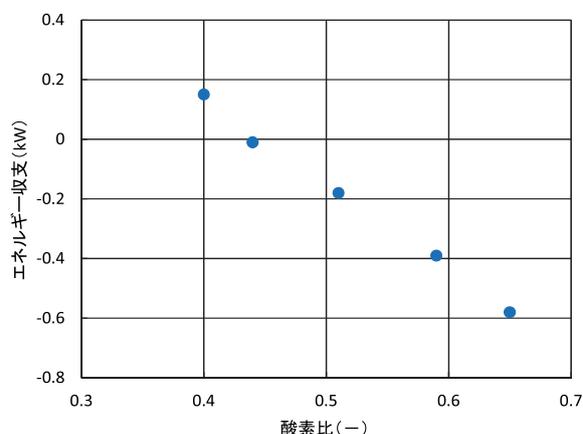


図7 エネルギー収支計算結果



図8 装置内から回収した煤

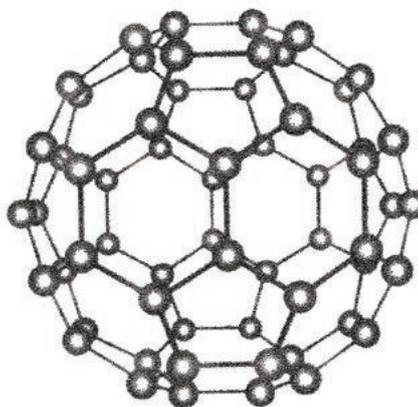


図9 C₆₀の炭素構造⁽¹¹⁾

液体クロマトグラフにて分析を行った。分析の結果、煤中のフラーレン濃度は C_{60} が0.06%、 C_{70} が0.008%であった。

廃油からの煤生成率および煤中のフラーレン濃度から、廃油からのフラーレン生成率を計算すると、 C_{60} が 1.8×10^{-3} g/kg-廃油、 C_{70} が 2.4×10^{-4} g/kg-廃油となる。フラーレンの価格として関東化学株式会社の販売価格を参考にすると、 C_{60} が35,000円/g、 C_{70} が400,000円/g(2014年9月現在)である。原価率は不明であるので、販売価格の10分の1を原価と仮定し、これをフラーレン価格とすると、廃油1Lから14.4円相当のフラーレンが生成可能であると試算された。廃油の処理費用は種類によって異なるが、概ね50-100円/L程度と考えられるので、フラーレンを販売することで処理費用を1～3割程度は処理費用を低減できると考えられる。

実用化の際は、回収した煤からフラーレン分離し精製する必要がある。フラーレンには他の炭素化合物と異なり、トルエンやヘキサンのような非極性溶媒に溶解する特徴がある。非極性溶媒には他の炭素化合物が溶解しないことからフラーレンだけを煤から分離することが可能である⁽¹¹⁾。

4. まとめ

廃油処理、発電および材料合成を行える廃油の再利用システムを、廃油処理実験、発電システム解析および煤中のフラーレン分析から、その採算性を検討した。酸素比を0.4と低くすれば、廃油分解の生成ガスによって、システムの電力を賄った上で、外部に電力を取り出せる可能性が示唆された。また、フラーレンは販売価格が高く、今後の需要も期待されるため、処理費用の低減など、設備の採算性向上に役立つと考えられる。

本再利用システムはマイクロ波発振器や真空ポンプを必要とするため、通常の焼却処理と比較すると設備費およびランニングコストが高くなると考えられる。しかし、発電および材料合成と組合せることによって、燃焼処理より高い分解能力を持ちながら、焼却処理と同等の設備費およびランニングコストを実現できるのではないかと考えている。

参考文献

- (1) 田中：「非平衡プラズマを用いた廃棄物処理技術の研究」愛知電機技報 No.34(2013)
- (2) 田中、板谷：「有機廃液の処理装置および有機廃液の処理方法」特許第5506342号
- (3) 田中：「有機塩素化合物を含有した難分解性廃液の処理装置」特許第5508741号
- (4) 田中、板谷：「難分解性有機廃液の処理システム」特許第5530803号
- (5) 田中、山本、笹井、板谷：「マイクロ波プラズマを用いた難分解性廃液の直接処理」化学工学論文集 vol.36 No.6(2010)
- (6) 田中、山本、板谷：「減圧下での非平衡プラズマ燃焼による廃油の直接処理」化学工学論文集 vol.37 No.5(2011)
- (7) 城：「非平衡プラズマによる微細藻類の可燃ガス化改質の研究」愛知電機技報 No.35(2014)
- (8) 山本高久、山本剛、田中：「プラズマ支援燃焼を基軸とした難分解性有機廃油処理プラントのシステム解析」化学工学論文集 vol.36 No.6(2010)
- (9) Yamamoto, Furuhashi, Arai：「Analysis of High Efficiency-Low Emissions Chemical Gas Turbine System」AIAA J. Propulsion and Power, vol.19(2002)
- (10) Yamamoto, Furuhashi, Arai：「Performance of Chemical Gas Turbine System and Comparison with Other GasTurbine Based Cycle」Int. J. Applied Thermodynamics, vol.18(2003)
- (11) 遠藤、飯島：「ナノカーボンハンドブック」(2007)