

## 論 文

# 非熱平衡プラズマによる揮発性有機物質の分解 —水分添加の影響—

山 下 竜 一<sup>\*,1</sup>, 小 田 哲 治<sup>\*\*</sup>

(1997年12月19日受理)

## Decomposition of Volatile Organic Compounds by Non-Thermal Plasma Processing

### —Effect of Humidity on Decomposition—

Ryuichi YAMASHITA<sup>\*,1</sup> and Tetsuji ODA<sup>\*\*</sup>

(Received December 19, 1997)

Humidity effect on Volatile Organic Compounds (VOCs) decomposition by Non-thermal Plasma processing was studied. Necessary energy to decompose VOC was assumed to decrease by adding water vapor to VOC contaminated air, because reactive OH radicals will be generated more in humid air plasma than in dry air. However, the experimental results suggested that the decomposition rate of dilute trichloroethylene in air becomes small by adding water where water vapor concentration was between 2 to 15%. The decomposition rate of trichloroethylene increased with the increase of the reactor temperature at dry condition. On the other hand, it was found that, nitrogen molecule was oxidized to nitrogen suboxide, when the air was wet.

### 1. はじめに

揮発性有機物質の中には有害なものが少なくなく、現在、その規制の検討がなされ、一部では既に実施されている。このため、揮発性有機物質の利用においては、その後処理問題（回収再利用あるいは分解処理）の解決を目的とした研究も多くなされている<sup>1)</sup>。

筆者等は、特に、低濃度の揮発性有機物質（フロン113、トリクロレンなど）を、非熱平衡プラズマにさらすことによって効率よく分解処理しようとする研究を行っている。本処理技術においては、1,000 ppm程度の揮発性有機物質を、条件によってはほぼ100%分解できることが判明しており、分解生成物の後処理問題も解決しつつある<sup>2)</sup>。残された最

大の課題は、分解のエネルギー効率をいかにして向上するかである。

分解のエネルギー効率を向上させうる可能性がある手段の一つとして、分解対象ガス中の水蒸気濃度を高めることができられる。水蒸気を含む空気中で放電を発生させると、反応性の高いOHラジカルが生成し、そのOHラジカルによる酸化分解促進効果が期待できるからである。従来の研究では、低水蒸気濃度の場合（絶対水蒸気量約2 mol%）の実験が行われている<sup>3)</sup>のみであったため、筆者等は、水蒸気濃度をさらに増加させた場合（絶対水蒸気量、最大、約15 mol%）の実験も行った。

本論文では、水蒸気濃度を高めることによって分解のエネルギー効率が向上するか否かを検証した結果を述べている。また、非熱平衡プラズマ状態にどのような変化が起きるかを観測するため、亜酸化窒素の生成の様子も観測したので併せて記述する。

### 2. 実験系

#### 2.1 測定試料

用意した試料は、2,000 ppmのトリクロレン( $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ )が混入した空気および1,000 ppmのフロン113( $\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ )が混入した空気である。なお、試料ガスは、予め計算によって求めた体積のトリクロレンあるいはフロン

キーワード：非熱平衡プラズマ、トリクロレン、フロン分解、水蒸気

\* 凸版印刷株式会社総合研究所研究推進部 (345-8508  
埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南 4-2-3)

Technical Support Center, Technical Research Institute,  
Toppan Printing Co. Ltd., 4-2-3, Takanodai-Minami,  
Sugito-machi, Kita-Katsushika-gun, Saitama 345-8508,  
Japan

\*\* 東京大学大学院工学系研究科電気工学専攻 (113-8656  
東京都文京区本郷 7-3-1)

Department of Electrical Engineering, School of Engineering,  
University of Tokyo 113-8656, Japan

<sup>1</sup> ryuichi.yamashita@toppan.co.jp

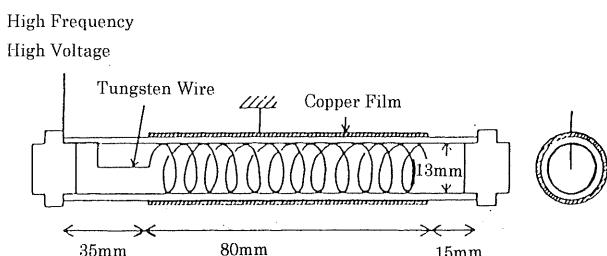


図 1 コイル状電極リアクタ断面図

Fig. 1 Cross section of coil electrode type reactor.

113をメスシリンダーで計測し、それを30L加圧タンクに入れ、続いて乾燥空気を入れて5気圧(絶対圧力6気圧)としたものである。

## 2.2 リアクタ

使用したリアクタは自作のコイル状電極リアクタ(コイル部:28巻/7cm)である。リアクタ断面図を図1に示す。電源は商用電源(50Hz)をネオントランスで昇圧したものである。フロン113分解の場合は、大きな放電電力が必要なため5kHz高圧交流電源を使用した。この交流高電圧を電極に印加すると、コイル部の周囲が一様なコロナが発生し紫色の沿面放電プラズマ状態となる。電子温度のみを効率的に高めることができ、結果として汚染ガスを選択的に処理できることができるとと思われる。絶縁物を間に介した放電のため、電子温度のみがきわめて高く、イオンや分子温度が低いため、非熱平衡プラズマあるいは低温プラズマとも呼ばれる。

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 トリクロレン分解の場合

水分を添加する場合で、測定試料がトリクロレンの場合の全体の配管図を図2に示す。バブリング処理して水蒸気濃度を高めた空気とトリクロレン濃度2,000ppmの空気を1:1で混合し、リアクタ部で分解する。従って、処理される空気のトリクロレン濃度は1,000ppmである。バブリング装置中の水温を変化させることで空気中の水蒸気濃度を変化させ、混合後の水蒸気濃度を変化させる。バブリング装置内の水温とリアクタの入っているオーブン温度をほぼ同じにした。その設定温度は、30°C(室温)、50°C、70°Cである。バブリング装置からリアクタ部までを保温し、水蒸気濃度が途中で減少しないようにした。それぞれの場合のリアクタ部における水蒸気濃度が飽和水蒸気濃度の半分になっていると仮定するとそれぞれの場合の絶対水蒸気量は2.1mol%、6.1mol%、15.4mol%である。

この場合、それぞれの実験条件で水蒸気濃度の他に、リアクタ流入ガス温度、反応時のガス温度なども変化するため、水分添加以外の影響も含まれる。これを除去する目的で、水分を測定試料に添加せず(図2に示したWATER

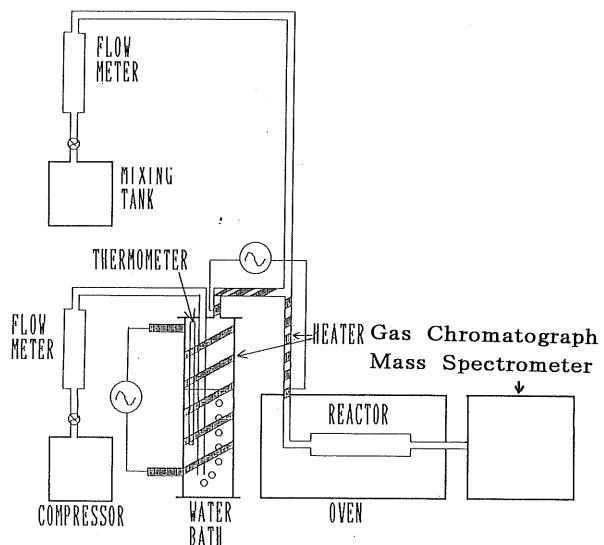


図2 水蒸気を添加する場合の実験装置図

Fig. 2 Experimental system in the case of adding water vapor.

BATHに通過させていない乾燥空気と、トリクロレン濃度2,000ppmの空気を1:1で混合する), 乾燥状態のまま、リアクタ温度のみを変化させた場合の分解特性も測定した。リアクタを入れたオーブンの設定温度は、同様に30°C(室温)、50°C、70°Cにした。なお、30°C(室温)の場合、乾燥空気の絶対水蒸気量が約1mol%になることは、実験により確かめられている。

### 2.3.2 フロン113分解の場合

測定試料がフロン113混入空気の場合は、実験装置は図2より簡単である。フロンはトリクロレンと異なり水に溶けないので、単純にフロン113混入空気をバブリング処理し、水蒸気濃度を高めて分解を行った。このときのバブリング水の温度は20°C(室温)である。バブリング処理後の測定試料中の絶対水蒸気量は2mol%と予想される。

ガス不純物の分析にはガスクロマトグラフ・質量分析装置(島津製作所 GCMS-QP2000A)を使用した。代表的なクロマトグラフの例については、既論文<sup>2)</sup>、にあり省略する。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 トリクロレン分解の場合

#### 3.1.1 水分添加の影響

図3に消費電力と分解率の関係を示す。本論文でいう分解率とは、処理後ガス中の汚染物質の濃度xを、処理前ガス中の汚染物質の濃度yで割った値を1から引いた差分である( $1-x/y$ : 実際には、 $x/y$ は、ガスクロマトグラフのピーク面積の比である)。未処理の加湿される空気流量、トリクロレン汚染空気流量はいずれとも100mL/minである。従って、リアクタ部でのトリクロレン濃度は1,000ppmである。消費電力が同じ値での分解率を比較すると、水蒸

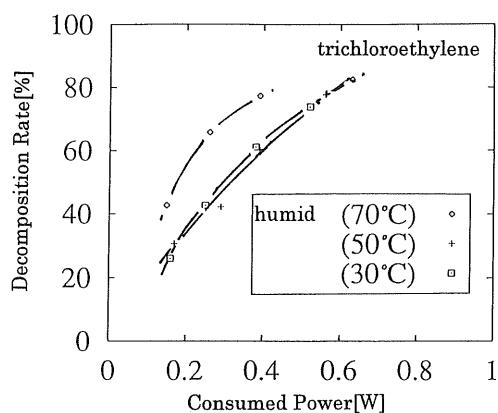


図3 消費電力とトリクロロエチレン分解率の関係（各温度による違い）

Fig. 3 Electric power vs. trichloroethylene decomposition rate (Difference dependent on temperature).

気濃度が一番大きい場合（70°C）に分解率も一番大きい。しかし、分解率の大きさの順は、水蒸気濃度の大きさの順とは一致しなかった。水蒸気濃度が大きい場合にはOHラジカルが多く生成すると仮定すると、分解率の大きさと水蒸気濃度の大きさに正の相関があるものと予想されたが、絶対水蒸気量 6.1 mol%（50°Cの場合）と 2.1 mol%（30°C）の差はほとんどない。

### 3.1.2 リアクタ温度の影響

リアクタ温度（正確にはリアクタを入れているオープンの設定温度）が30°C, 50°C, 70°Cの場合の消費電力と分解率の関係を図4に示す。水分を添加した場合のリアクタ部の絶対水蒸気量は30°C, 50°C, 70°Cの場合でそれぞれ2.1%, 6.1%, 15.4%である。水分を添加していない場合のリアクタ部の絶対水蒸気量は30°Cの場合、約1 mol%である。50°C, 60°Cの場合は測定していない。

どの温度の場合も、水分を添加することにより分解率が低下している。水分を添加すると分解率が減少する傾向が現れたのは二々村らの結果<sup>3)</sup>と同じである。リアクタ温度が30°Cの場合、消費電力が同じ条件で比較するとその差は、数%程度である。リアクタ温度が50°Cの場合、その差は20~30%と大きくなっている。リアクタ温度が70°Cの場合は、10%程度である。また、水分を添加していない場合(dry), リアクタ温度が高いほど、分解率が大きくなる。

以上の結果から考えると、図3で70°Cの場合に分解率が最も高かったのは、水蒸気濃度が高い（あるいはOHラジカル生成量が多い）からというよりも、リアクタ温度やガス温度が高くなつた結果、分解反応が進んだものと考えられる。

## 3.2 フロン113分解の場合

### 3.2.1 水分添加の影響

流量を一定：100 mL/min（滞留時間：5.6 s）とし、消費

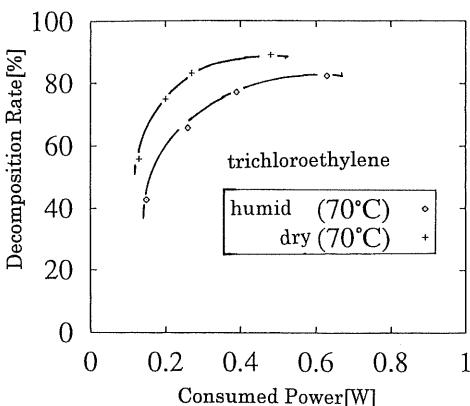
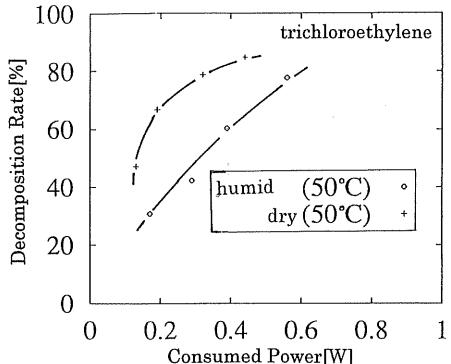
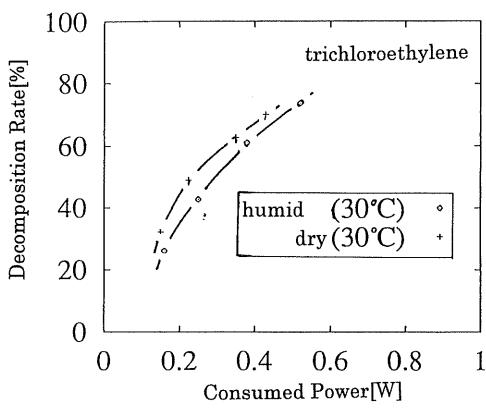


図4 消費電力と分解率の関係（水分添加の影響：トリクロロエチレン）

Fig. 4 Consumed power vs. decomposition rate (Effect of adding water vapor : trichloroethylene).  
(a) 30°C, (b) 50°C, (c) 70°C.

電力に対するフロン113分解率を測定した結果を図5に示す。バブリングにより水蒸気濃度を高めた試料（絶対水蒸気量約4 mol%）については2回、バブリング処理を施していない試料（絶対水蒸気量、推定1%）については3回、同じ実験を行つた。図5において、バブリングした場合のグラフとバブリングしていない場合のグラフはほとんど同じ曲線上にのつてゐる。

バブリング処理をした場合とバブリング処理をしていない場合で分解率の相違が少ない実際の原因としては、まず、リアクタ部における水蒸気濃度にあまり差がなかったことが考えられる。即ち、長い配管に添加した水分が吸着して、リアクタに流入する時点での水蒸気濃度に差が少な

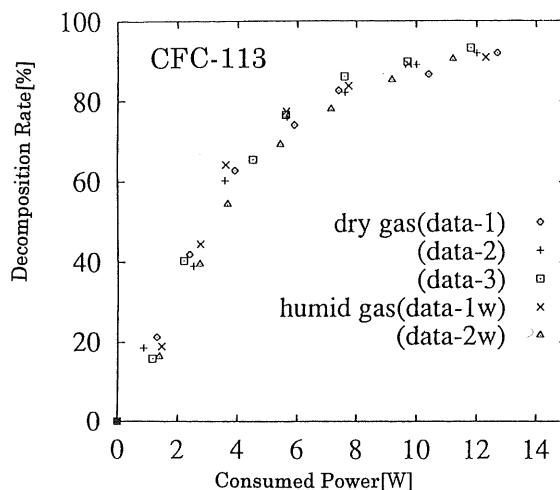


図 5 消費電力とフロン 113 分解率の関係(水分添加の影響)

Fig. 5 Consumed power vs. CFC-113 decomposition rate (Effect of adding water vapor).

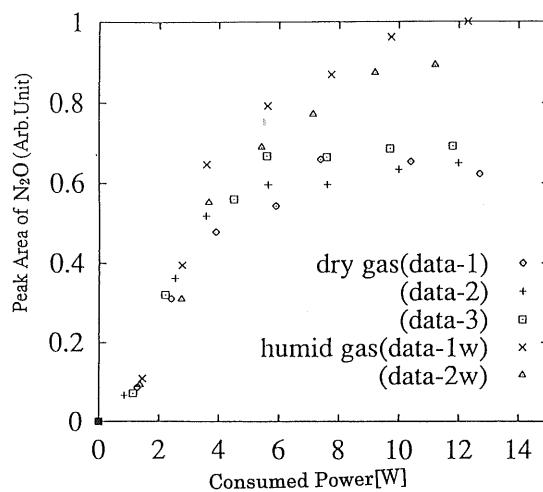


図 6 フロン 113 分解時の亜酸化窒素の生成量と消費電力

Fig. 6 Generation of nitrogen suboxide vs. Consumed power in the case of CFC-113 decomposition.

くなっていた可能性がある。また、別の可能性として、消費電力 0~12 W の沿面放電型非熱平衡プラズマでは、フロン分解に充分な量の OH ラジカルが生成されないことも考えられる。また、フロン 113 は化学的に安定なため、OH ラジカルが生成していたとしても、ここで形成された OH ラジカルではフロン 113 は分解できないため、結果として水分の影響が少ないことも考えられる。

### 3.2.2 亜酸化窒素生成の様子

図 6 に亜酸化窒素の生成量と消費電力の関係を示す。亜

酸化窒素は消費電力の増加とともにその生成量が増しているのがわかる。消費電力が 0~4 W くらいまでは、バーピング処理を施した場合も施していない場合も亜酸化窒素の生成量はほぼ同じであり、消費電力とともに比例して増加している。消費電力が 6 W 以上になると、バーピング処理を施していない試料では、その生成量が飽和して一定値になっている。それに対してバーピング処理を施した試料では、消費電力が 6 W 以上になっても増加傾向が継続しているのがわかる。水分、あるいは OH ラジカル反応は、亜酸化窒素の生成に影響しているものと思われる。

### 4. まとめ

以上、非熱平衡プラズマによる揮発性有機物質分解における水分添加の影響について示した。その結果、水分添加は、

- 1) フロン 113 やトリクロレンでは、分解を促進する方向には反応を進ませない。むしろ分解効率を悪くさせる。
- 2) 窒素分子を亜酸化窒素に酸化する効果を強める。ことが確認された。
- また、水分を添加しない乾燥状態では
- 3) 放電電力を増加させても亜酸化窒素の生成量が一定値以上には上昇しない。すなわち、飽和傾向がある。
- 4) リアクタ温度が高いほど、トリクロレン分解では、エネルギー効率は増加する。

ことが確認された。従って、分解のエネルギー効率を向上させるには、いわゆるプラズマトーチと呼ばれる全ガス温度が数千度から 1 万度になる高温プラズマによる分解（この場合は水分添加で反応促進が認められている：水野光一、私信）と異なり、水分の添加以外の別の手法を検討すべきであることが明らかとなった。但し、より強い放電プラズマの下では異なる実験結果がでる可能性も十分予想され、今後、検討の余地があると思われる。

### 参考文献

- 1) T. Yamamoto, K. Ramanathan, P.A. Lawless, D.S. Ensor, J.R. Newsome, N. Plaks and G.H. Ramsey : IEEE Trans. Ind. Appl., **28** (1992) 528
- 2) T.Oda, R.Yamashita, K.Tanaka, T.Takahashi and S. Masuda : IEEE Trans. Ind. Appl., **32** (1996) 1044
- 3) 二村森、山本俊昭：静電気学会誌講演論文集'95, p. 363, 静電気学会 (1995)