

ハニカム型放電リアクタの放電基礎特性とトルエンの分解

江原由泰^{*1}, 伊藤良和^{*}, 大石裕次郎^{*}, 山本俊昭^{*},大矢康裕^{**}, 岩田昌之^{**}

(2009年8月3日受付; 2010年1月18日受理)

Fundamental Characteristics of Discharge Using Honeycomb Type Discharge Reactor and its Decomposition of Toluene

Yoshiyasu EHARA,^{*1} Yoshikazu ITO,^{*} Yujiro OISHI,^{*} Toshiaki YAMAMOTO,^{*}Yasuhiro OYA^{**} and Masayuki IWATA^{**}

(Received August 3, 2009; Accepted January 18)

There is problem for health and the environment by chronic exposure of volatile organic compounds (VOCs). Non-thermal plasma technology offers a reformative approach to the problem of removing various VOCs. A toluene, which is one of the most commonly used VOCs, was used and the decomposition characteristics by discharge plasma were investigated. In this study, the toluene decomposition using honeycomb type discharge reactor has been experimentally investigated. Discharge plasma was occurred at end face of zeolite honeycomb. Humidity of the feed gas was considered with discharge parameter on zeolite honeycomb. Discharge pulses were analyzed, the effects of humidity on the toluene decomposition were investigated.

1. はじめに

産業の発達により, 化学プロセス, 塗装工程などの幅広い分野の工業原料や有機溶剤として揮発性有機化合物(VOC)が普及した. しかし, VOCは処理されずに大気へ排出された場合, 浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因となるため, 人体や環境への影響が懸念されている. このような背景から, 大気汚染防止法が改正され, VOC排出規制が平成18年4月1日より施行された. VOC排出規制により, 従来のVOC処理法に対して, コストや処理能力の更なる向上が求められている.

VOC処理技術としては燃焼法や生物処理法, 吸着法などがある. しかし, これら従来の方法はコストや有害廃棄物の発生といった問題点がある. そこで, このような問題点を改善し, さらに処理効率の高い新たなVOC除去法の確立が熱望されている. 現在, その一つに放電プラズマ法が考えられており, 低エネルギーで高除去率が可能である非熱平衡プラズマを用いた研究が行われている¹⁻⁴⁾. また, 既存の方法では比較的, 高流量で高濃度の排気ガス処理に適するのに対し, 非熱平衡プラズマは低流量で広い濃度範囲(数ppm~数千ppm)に適用できると報告²⁾されている.

さらに最近では, 有害副生成物の抑制や高除去率を得るために, 放電プラズマと触媒を併用して用いる処理方法の研究が行われている. これらの研究では, 放電プラズマの直後に二酸化チタン(TiO₂)^{5,6)}や二酸化マンガン⁷⁾などを設置したり, 沿面放電型のリアクタ内にペレット状の銀を担持したTiO₂⁸⁾を充填したりして, 放電活性種を触媒に作用させる試みである. また, VOCをゼオライトなどの吸着材に吸着させて濃縮し, その後脱離させ放電プラズマで分解する方法も研究⁹⁻¹¹⁾されている.

多孔性であるゼオライトは細孔内に選択的に分子を取り込み, 反応させることが可能であるため, 自動車排気ガス中のNO_x除去にも利用されている. また, NO_x除去を目的として, ゼオライトハニカムで放電を発生させた研究¹²⁾もなされている. これはゼオライトを母材としたハニカムを電極間に設置し, 交流高電圧を印加することでハニカム端面にて放電を発生させている.

本研究ではこのハニカム型放電リアクタを用いてVOC処理を行うことを目的としている. 著者らもゼオライトを材料としたハニカムを電極で挟み, 高電圧を印加するとハニカム端面にて放電が発生することを確認した^{13,14)}. 本報ではこの放電を用いたVOC分解リアクタの構築を前提とし, 放電基礎特性を計測した. また, VOCの分解を試みて, 放電諸量との関係や分解リアクタとしての有効性を検討した. VOC対象物質としては芳香族炭素系のトルエンを用いた.

キーワード: ハニカム, ゼオライト, 放電プラズマ, トルエン, 水分

* 東京都大学 (158-0074 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)
Tokyo City University, 1-28-1, Tamazutsumi, Setagaya-ku,
Tokyo 158-8557 Japan

** (株) 山武 (251-8522 藤沢市川名 1-12-2)
Yamatake Corporation, 1-12-2, Kawana, Fujisawa City,
Kanagawa 251-8522 Japan,

¹ yehara@tcu.ac.jp

2. 実験装置および方法

2.1 放電発光観測および放電諸量計測

ゼオライトハニカム材料の放電特性を調べるため, ハ

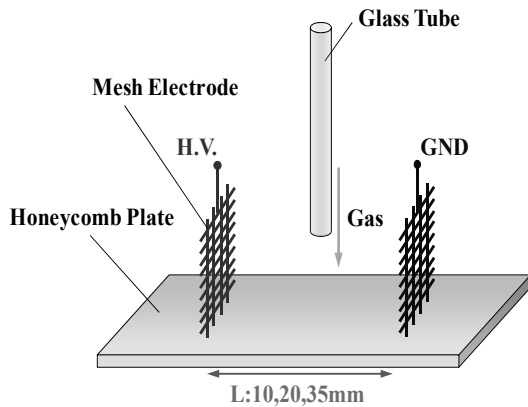


図1 放電発光計測システム
Fig. 1 Measurement system of discharge luminescence.

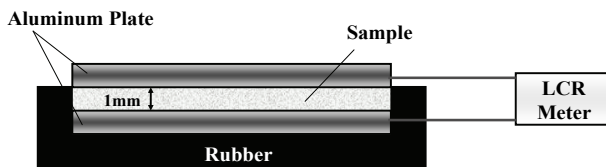


図2 誘電率測定
Fig. 2 Permittivity measurement.

ニカム側面の平面において、放電を発生させた。ハニカム壁面を用いて放電計測した電極構成を図1に示す。ハニカム側面の平坦部にステンレスメッシュ電極を配置し、電極の幅を10mmとした。電極間距離を10, 20, 35mmとして、DC+2~8kVの電圧を電極に印加した。その時の放電発光状態を観測し、放電電流波形をデジタルオシロスコープに取り込み、放電諸量を測定した。水分を含む空気を両電極間の上部より壁面に吹き付け、放電雰囲気湿度を調節した。

2.2 誘電率測定

図2にゼオライトハニカムの誘電率を計測した電極構成を示す。粉末状の試料を2枚のアルミ板電極で挟んだ構造となっている。試料はハニカムを乳鉢ですり下ろし粉末状にしたものと、ハニカムの母材である焼結前のゼオライト粉末とした。試料をセットした電極を恒温恒湿槽内に設置し、相対湿度30, 50, 80%, 25°Cの条件下で24時間以上保持した。その後、2枚のアルミ板電極間の静電容量Cを1kHzにて測定した。試料の厚さを1mmとし、下部電極の大きさは100×100mm、上部電極をスライドし、対向面積を変化させて測定した。求めた静電容量Cと試料の比誘電率には次式の関係が成り立ち、これによりゼオライトハニカムの比誘電率を計算した。

$$C = \frac{\epsilon \cdot S}{d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \times S \quad (1)$$

ϵ_0 : 真空の誘電率, ϵ_r : 比誘電率, S : 電極断面積, d : 電極間隔

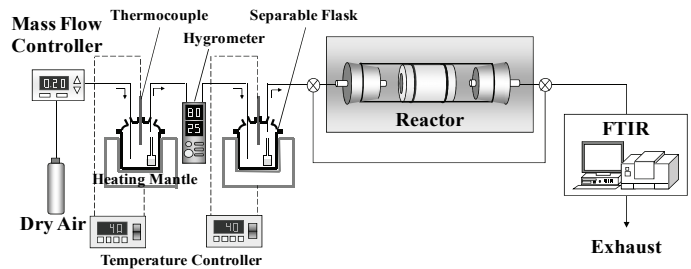


図3 VOC分解システム
Fig. 3 VOC decomposition system.

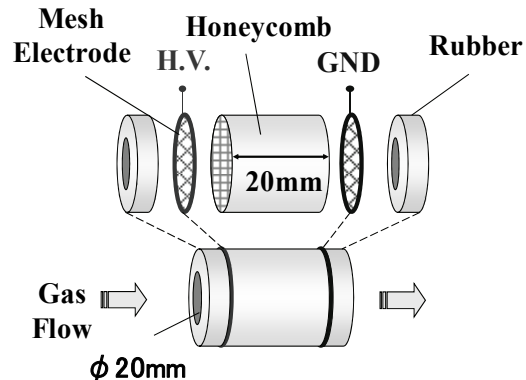


図4 ハニカム型放電リアクタの電極構成
Fig. 4 Honeycomb type discharge reactor configuration.

2.3 VOC分解システム

本研究で用いたVOC分解システムの概略を図3に示す。セパラルフラスコを2つ使用し、片方には水分発生用の小瓶を内部に設置し、もう片方にはVOC発生用のディフュージョンチューブを設置した。セパラルフラスコ内の温度を調整し、処理ガスの湿度とトルエン濃度を制御した。希釈ガスには乾燥空気(露点-25°C以下)を用い、流量を200mL/min一定とし、放電リアクタに処理ガスを流入させた。トルエン濃度はFTIR(フーリエ変換赤外線分光装置)により測定を行った。

ハニカム型放電リアクタの電極構成を図4に示す。ゼオライトハニカムをメッシュ電極(メッシュ間隔0.5mm)で挟み、ゴムリング(溝幅5mm)で固定した構造となっている。メッシュ電極間にDC高電圧+2~12kVを印加することで、ハニカム端面にて放電を発生させた。ハニカムの断面形状は四角形、セル密度は196 cells/inch²、開孔率は62%である。

3. 実験結果および検討

3.1 放電発光と放電諸量

図1に示した計測システムを用いて、放電発光を観測した。湿度30%の条件で電極間に直流電圧を印加し、ハニカム壁面上部より写した放電発光写真を図5に示す。メッシュ電極とハニカム壁面の接点近傍で放電発光が観測され、正極ではストリーマ状の放電が見られる。一方、電極間の沿面において発光は認められない。このように直流電圧を印加して、安定したストリーマが発生しその進展方向から、

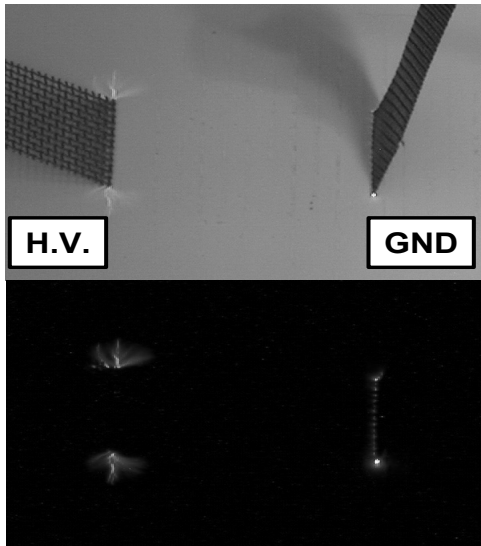


図5 放電発光 (DC +8kV, L=20mm)
Fig. 5 Discharge luminescence.

加湿時のハニカム壁面はある程度の電気伝導性を有する状態であると推察される。

ハニカム壁面を用いて電極間距離や湿度を変化させ、放電パルスの測定を行った。図6に放電電流波形の一例を示す。本研究では、定常的に流れる電流をベース電流 I_b 、パルス状の電流をパルス電流 I_p と定義し測定した。また、放電諸量として20msec間における、 I_p の平均値や発生頻度を求め、両者を掛けた値を放電パルス値 D_p [$\text{mA} \cdot \text{pulse}$]として評価した。

メッシュ電極間に印加する電圧 V 、電極間距離 L を変え、放電特性を調べた結果について説明する。放電雰囲気中の相対湿度は0%から80%の条件において行った。放電電流波形から求めたベース電流 I_b と V/L との関係を図7に示す。 V/L に依存してベース電流は高く、さらに湿度が高い方がよりベース電流が流れる特性を示している。しかしながら、乾燥空気雰囲気である0%条件では、ほとんどベース電流が流れていない。

次に、電流波形からパルス成分だけを抽出し D_p を求め、その値と V/L との関係を図8に示す。乾燥条件ではベース電流と同様に、パルス電流はほとんど検出されない。また、水分を含ませた場合、 V/L が増加するにつれ、 D_p が増加する傾向にある。これは I_p の大きさや発生頻度が増えたためである。以上のことより、このハニカム材料を用いて放電を発生させる場合、雰囲気ガスの水分量を多くし、電圧は高く電極間距離を短くすることで、パルス電流などの放電特性が向上することがわかる。

3.2 誘電率測定

ハニカム材料の電気的特性を計測するために、図2の電極を用いて静電容量を測定し、比誘電率を算出し、その湿度特性を図9に示す。ゼオライトは非常に吸水性の高い物質であるため、湿度の影響が大きい。その結果、湿度の上昇とともに、比誘電率も高い値となっている。また、焼結前のゼオライトに比べ、ハニカム成形したものは比誘電

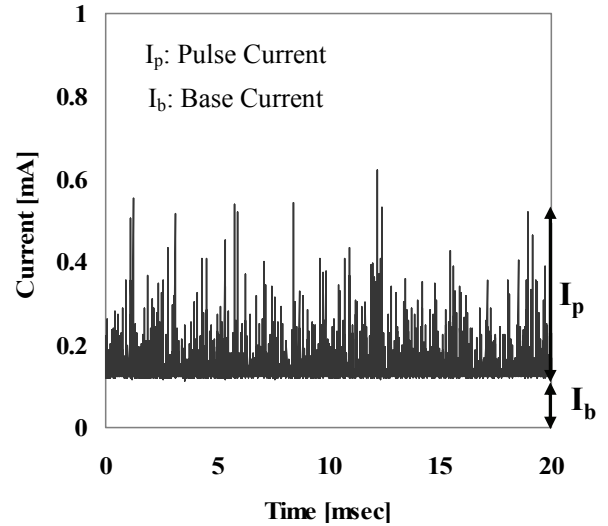


図6 放電電流波形の代表例 (DC8kV, RH60%)
Fig. 6 Typical current waveform.

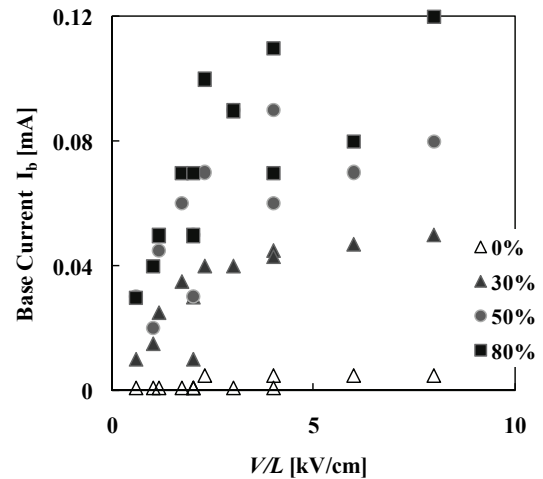


図7 ベース電流 (ハニカム壁面)
Fig. 7 Base current for honeycomb wall.

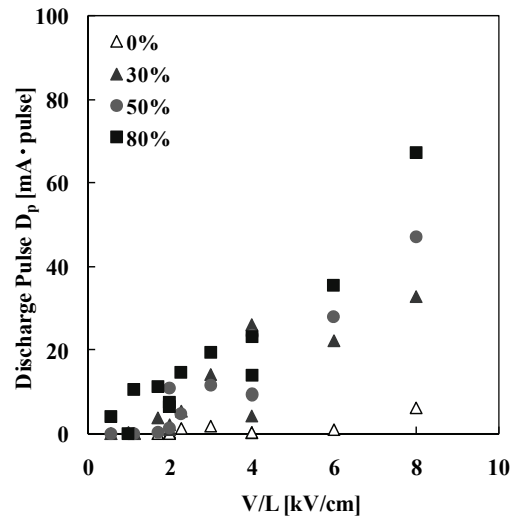


図8 放電パルス値 (ハニカム壁面)
Fig. 8 Discharge pulse for honeycomb wall.

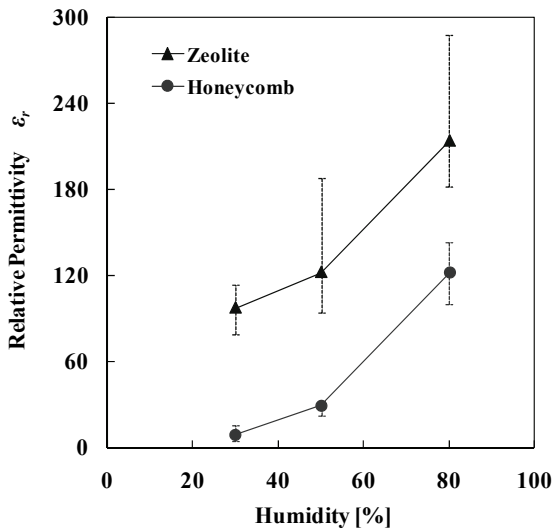


図9 比誘電率の湿度特性

Fig. 9 Relative permittivity and humidity characteristics.

率が低い。ハニカム成形時には、有機バインダや焼結補助剤などの添加物をゼオライトに混練しており、この影響で比誘電率が低くなったと考えられる。

以上のことより、ゼオライトを母材としたハニカム型放電リアクタでは高湿度ほど比誘電率が高くなり、このことがパルス電流を増加させる要因の一つと考えられる。

3.3 ハニカム型リアクタを用いた VOC 処理

図4のハニカム型放電リアクタにおいて、電極間に直流電圧を印加した時の放電発光状態を図10に示す。この図はガス流方向から見たもので、放電前と放電発光時の写真である。メッシュ電極とハニカム端面間で放電しているのが確認できる。トルエン分解実験において、ゴムリングで固定しているメッシュ電極の外周エッジ部分(写真の範囲外)では、極端に強い放電発光は見られなかった。これは放電を促進させる水分がゴムで遮蔽されたためと考えられる。

図3のシステムを用いて、相対湿度0%, 30%, 50%, 80%, 流量200mL/min, トルエン初期濃度400ppm, 印加電圧DC+2~12kVの条件で、トルエンの分解について測定を行った。トルエン分解率の経時変化を図11に示す。この図は印加電圧をDC+12kVから徐々に下げた結果である。ゼオライトハニカムには前述の水分以外にも、VOCの吸着特性がある。このため、予めハニカムに処理ガスを十分に流通させ、ゼオライトのトラップサイトが飽和してから、放電を発生させ実験を開始した。また、トルエンが吸着したハニカムに



(a) 放電前

(b) 放電時 8kV

図10 リアクタにおける放電発光

Fig. 10 Discharge luminescence at reactor.

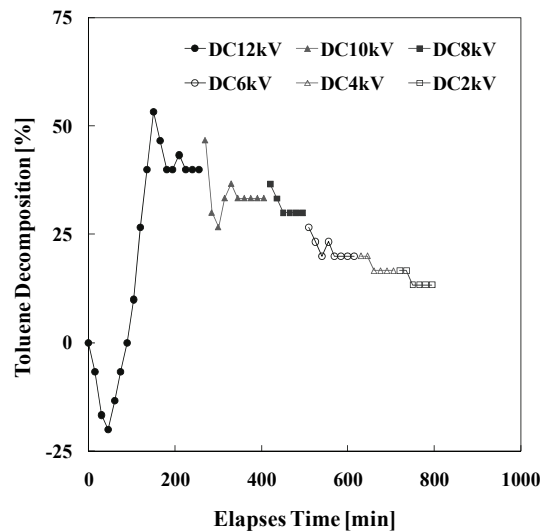


図11 トルエン分解の経時変化 (RH80%)

Fig. 11 Time-dependent toluene decomposition with RH=80%.

放電を発生させると、トルエンが脱離することが認められた。この放電脱離特性により、図11の処理開始時には分解量より脱離量が多くなり、一時的に分解率がマイナスになっている。従って、本実験では1時間以上トルエン分解率が変化しなくなった値をトルエン分解率として評価した。

次に処理ガスの湿度をパラメータとした、トルエン分解率の印加電圧特性を図12に示す。印加電圧が高くなると、トルエン分解率も高くなる。また、処理ガスに含まれる水分量が多くなると、トルエン分解率が高くなる。通常、コロナ放電やバリア放電では、雰囲気ガスを加湿するとリアクタ内に結露が生じ、安定した放電状態を維持するのが困難である。しかしながら、本研究で用いたハニカム型放電リアクタではゼオライトの吸湿特性により、湿度80%の加湿状態でも安定した放電が維持できている。

ここで、トルエン分解に寄与する放電活性種について検討する。本研究ではトルエンの希釈に空気を使用しており、

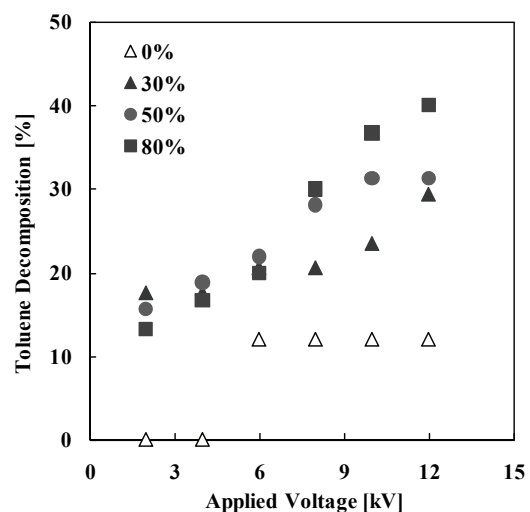


図12 トルエン分解率の印加電圧特性

Fig. 12 Applied voltage-dependent toluene decomposition.

放電プラズマ中の高エネルギー電子によって各種の活性種 (N, O, OH 等) が発生する。この中で N は還元反応に、他の種は主に酸化反応に寄与する。この中でも OH ラジカルは酸素原子やオゾンなどの活性種に比べ反応性が高く、オゾンに対して難分解性である物質も分解可能であることが知られている。25°Cにおける気中での OH ラジカルとトルエンの反応速度定数は $9.13 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}]$, 酸素原子とは $4.3 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}]$, オゾンとは $5.38 \times 10^{-17} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}]$ であり、オゾンに比べ OH ラジカルは明らかに反応性が高いことが知られている¹⁵⁾。また、OH ラジカルはパルスコロナおよびバリア放電下で放電エネルギーに比例して生成されることが示されている¹⁶⁾。図 12 に示された結果では、高湿度で高電圧ほどトルエン分解率は高い。このことは、水分添加により OH ラジカルが発生することと、ハニカム材料の比誘電率などの電気的特性が変化し、放電特性が向上したことの重畳効果により、トルエン分解率が上昇したものと考えられる。

ハニカム型リアクタの放電特性に対する水分の影響を調べるため、放電電流波形の解析を行った。図 13 にベース電流の印加電圧特性を示す。ハニカム壁面において測定した結果と同様に、乾燥空気の状態である湿度 0%では、ほとんどベース電流が流れていない。一方、加湿時のベース電流は印加電圧に依存せず、ほぼ 0.1 から 0.2mA の値で一定である。ベース電流はゼオライトハニカムのバルク内や沿面を流れる、漏れ電流に相当するものと考えられる。電極とハニカム間との空間や端面で発生する放電の開始電圧以上では、パルス状の放電が主となり、ベース電流の増加は見られないものと推察される。

放電パルス値の印加電圧特性を図 14 に示す。処理ガスに含まれる水分量が増加すると D_p が増加する。また、乾燥状態を除く、すべての水分量において、印加電圧と D_p には線形性が見られる。

最後にトルエン分解率の放電パルス値の関係を図 15 に示す。 D_p が増加するにつれ、トルエン分解率は増加する。処理ガスの水分量が異なる条件においても、同じ分解率特性を示すことが認められる。これは処理ガスの水分量が極端に低い場合を除き、トルエン分解に寄与する OH ラジカルを含めた活性種は放電エネルギーに依存することを示唆している。ただし、本リアクタでは放電パルス値を増加させるには、水分量を多くする必要がある。また、 D_p がゼロの値でも分解が行われているが、これはパルス電流 I_p として検出する閾値以下の放電によるものである。ハニカム型放電リアクタにおいて、放電発生頻度や平均放電パルス、最大放電パルスなどの放電諸量を解析したが、ここに示した放電パルス値がトルエン分解率と最も相関を示すパラメータであった。

以上のことから、本研究で用いたゼオライトを母材とするハニカム型放電リアクタの有効性について検討する。本実験条件は非常に小スケールで行っており、リアクタの有効断面積も小さい。また、ハニカムはゴムリングでセット

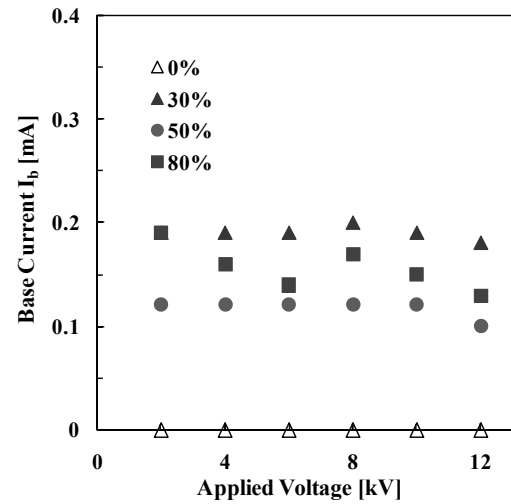


図 13 ベース電流 (ハニカムリアクタ)
Fig. 13 Base current for honeycomb reactor.

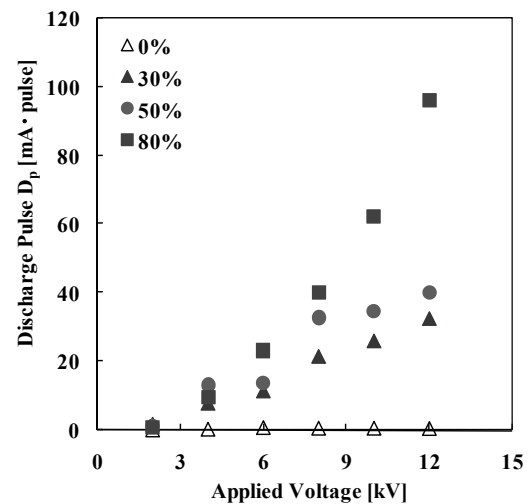


図 14 放電パルス値 (ハニカムリアクタ)
Fig. 14 Discharge pulse for honeycomb reactor.

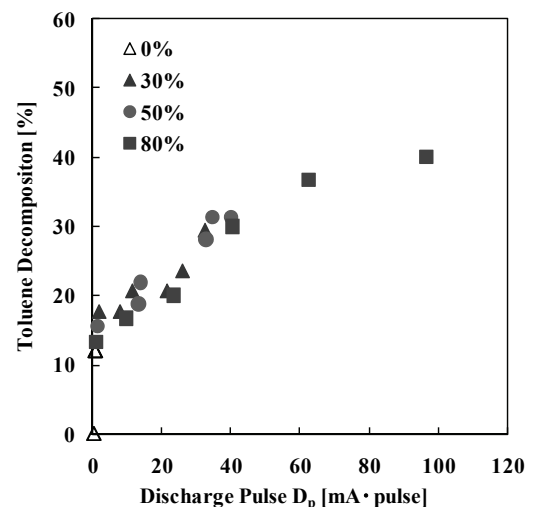


図 15 トルエン分解率の放電パルス特性
Fig. 15 Discharge pulse-dependent toluene decomposition.

されており、この部分の断面積はハニカム断面積の36%に相当する。それらのため、トルエンの分解率は低く、分解リアクタとしての要件を満たしていない。今後はハニカムの断面積を広くし、放電領域を拡大して放電エネルギーの注入を図り、分解効率から見た検討も必要である。一方、前述したように、本リアクタは水分に対して安定した放電を維持する特性を有し、加湿すると放電特性が向上する。このことはVOC分解に対し、OHラジカルを有効に作用することが可能であることを意味している。また、直流電圧で安定した放電の発生が得られ、実用電源から見ても廉価で制御しやすく、VOC分解リアクタとしての有効性が期待できる。

4. まとめ

本研究では、ゼオライトハニカムを用いて放電プラズマを発生させ、その放電特性とトルエンの分解性能について検討を行った。本研究で明らかになったことを以下に述べる。

- (1) 放電雰囲気湿度が高くなるほど、パルス電流などの放電特性が向上した。この要因の一つにゼオライトハニカムが吸水し、ハニカムの誘電率が向上したものと考えられる。
- (2) ハニカム型放電リアクタでは、処理ガスに含まれる水分が多くなると、トルエン分解率が向上することが分かった。これはハニカム材料の電気的特性が変化し、パルス電流が増加しトルエン分解率が向上するものと考えられる。
- (3) トルエン分解率は、パルス電流の平均値と発生頻度を掛合せた放電パルス値と相関性が高いことが示された。

参考文献

- 1) K. Urashima and J. S. Chang: IEEE Trans. DEI, **7** (2000) 602
- 2) J. S. Chang : 応用物理, **69** (2000) 268
- 3) 尾形 敦 : 真空, **46** (2003) 148
- 4) 金 賢夏 : 環境管理, **40** (2004) 1109
- 5) 木佐貫善行, 吉田雅弘, 高島和則, 桂 進司, 水野 彰, 李 成華, 洪 寧基, 姜 光玉: 静電気学会誌, **24** (2000) 153
- 6) 李鍛, 薬師寺大輔, 金沢誠司, 大久保利一, 野本幸治 : 日本オゾン協会年次研究講演会, (2001) 122
- 7) 小田哲治 : 放電研究, **48**(2005) 63
- 8) 金賢夏, 朴正旭, 琴, 呉性, 尾形敦, 二タ村森 : 静電気学会誌, **29** (2005) 32
- 9) 浦江英孝, 山形幸彦, 村岡克紀, 山田健一郎, 山内 恒 : 岡野浩志 : 電気学会論文誌 A, **122** (2002) 965
- 10) 井上宏志, 古木啓明, 岡野浩志, 山形幸彦, 村岡克紀 : 電気学会論文誌 A, **127** (2007) 309
- 11) 黒木智之 : 静電気学会誌, **32** (2008)253
- 12) G. S. Son, S.W.Yun, J.W.Song, K.Y.Lee: 2002 SAE Technical Paper, SAE- 2002-01-2706, 1288-1295
- 13) 久保島正樹, 大石裕次郎, 江原由泰, 山本俊昭, 大矢康裕, 岩田昌之 : 平成 20 年度電気学会全国大会, 1-103 (2008)
- 14) 江原由泰, 狩野佑介, 大石裕次郎, 山本俊昭, 大矢康裕, 岩田昌之 : 平成 21 年度電気学会全国大会, 1-098 (2009)
- 15) 中山繁樹 他 : OH ラジカル類の生成と応用技術, NTS (2008)
- 16) 小野 亮, 小田哲治 : 電気学会論文誌 A, **123** (2003) 920