

プラズマ脱臭装置の開発と VOC 複合臭 (たばこ臭) 低減効果の検証

瑠樹 伸彦^{*,1}, 河北 孝之^{*}, 高橋 宏典^{*}, 水野 彰^{**}

(2011年9月12日受付; 2012年6月7日受理)

Plasma Deodorization System for Volatile Organic Compound

—It's Cleaning Efficiency for Tobacco Odor—

Nobuhiko TAMAKI^{*,1} Takayuki KAWAKITA,^{*} Hironori TAKAHASHI^{*} and Akira MIZUNO^{**}

(Received September 12, 2011; Accepted June 7, 2012)

Plasma deodorization system has been developed for Tobacco odor and VOC removal. The system uses AC silent discharge followed by charcoal-based catalyst. This system is able to remove those odors efficiently even at very low inlet concentration. This performance is important for human sense to feel the effectiveness of the deodorization system. The system has been commercialized and used in various places such as waiting rooms in airports, shopping malls, department stores and offices.

1. はじめに

近代産業では重要な原料, 燃料などとして揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound : 以下 VOC) が使用されている。産業の発展に伴い大量に消費されているが, これらの物質は処理されずに, あるいは不完全燃焼で大気中に放出されると公害や健康被害を引き起こすことが知られている。

近年, シックハウス症候群や化学物質過敏症の原因物質としても VOC が問題となっており, 厚生労働省より室内における VOC の指針値が制定された。そのため, 室内環境における VOC 濃度を低減させるためにしかるべき対策が必要となってきた。

また, 空調の普及に伴い換気を十分に取ることが難しい場合があり, たばこ臭や体臭・ペット臭など VOC 複合臭の除去の必要性も高まっている。VOC 複合臭の処理技術は数多くの研究・検討がされ, 多くの実用機器があるが, その一つとして放電プラズマ法がある¹⁻⁴⁾。放電プラズマを用いることで従来の化学吸着法・燃焼法とは異なるシステムが開発可能であり, 装置の小型化, ランニングコストの低減等の利点が期

待できる。すでにエアコン用の脱臭・集塵装置⁵⁾など, 放電プラズマを利用した多くの装置が市販されている。特にプラズマと触媒との組合せを用いることで, 反応選択性, ならびにエネルギー効率の向上が可能であり, 活性炭, 二酸化マンガ, あるいは酸化チタンや銀触媒などとの組み合わせが効果的であることが知られている⁶⁾。

我々は, たばこ煙の浄化を行うために放電プラズマと触媒を用いるシステムの検討を行い, 顧客に受け入れられる装置の開発を目指した。そのためには (1) ワンパス (装置1回通過) でたばこ煙の VOC 複合臭を高効率で低減できること, (2) 換気による熱ロスを高効率脱臭により低減できる経済性を備えていること, (3) 人が脱臭性能を実感できるように低濃度の VOC ガスの浄化性能も高いこと, を満たすことが求められている。

プラズマと触媒との組み合わせは原理としては既知であり, VOC 除去に対し相乗効果を有すること, 触媒部の吸着限界までの時間が長くなること, などが知られているが, 実用化にあたっては電源方式や電極形状の検討が必要である。我々は実用上, 比較的安価かつコンパクトに製作できる交流バースト電源を用いてプラズマ発生部の開発を行った。使用電圧ピーク値も安全性を考え 10kV 程度以下を目標とした。電極としては, 従来からオゾン発生に用いられている誘電体を介した平行平板電極なども候補として考えられるが, 長期使用に伴う不純物による目詰まりを防止する実用的な電極間隙である 5mm 程度以上では放電開始電圧が高くなりすぎ放電が発生しづらかったため, 放電電圧を低くできるように不平等性の高い電極形状の検討を進めた。

キーワード: たばこ煙浄化, VOC 対策, プラズマ触媒反応, 分煙, 脱臭装置

* 日鉄鉱業株式会社研究開発部 (190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井 8-1)

Nittetsu Mining Co., Ltd Research & Development, 8-1.Hirai, Hinode-cho, Nishitama-Gun, Tokyo190-0182, Japan

** 豊橋技術科学大学環境・生命工学系 (441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Tenpaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan

¹ tamaki@nittetsukou.co.jp

本開発で喫煙室用として実用化した本プラズマ脱臭装置は、空港、ショッピングモール、オフィス等に納入されている。以下に、放電プラズマの電極構造、電源の検討結果及び本放電プラズマを組み込んだ脱臭装置の VOC、粒子状物質低減率の測定方法と結果を報告する。

2. 実験

2.1 放電プラズマ評価試験

2.1.1 電極構造の決定

図1に示す二つの形状の電極を作成し、放電特性を比較した。タイプAはガラス管の中に電極を挿入する方式である。誘電体にはバイレックス管を用い、その中心に電極である金属棒を挿入する形状とし、それに対向してステンレス管を配置した。タイプBはバイレックスガラス板で平板電極を挟み込んで、サンドイッチ構造とし、それに対向して金属ワイヤー電極を 2.5 mm (ガラス面からワイヤー中心までの距離) 離して配置した。ガラス板表面間の距離は 5 mm である。ワイヤー付近の静電界はガラス板表面との距離だけでなく、隣り合うワイヤー電極との距離にも影響される。このため、静電界の計算を行い隣り合うワイヤーの距離を決定した。計算は有限要素法を用い、ガラス板表面をゼロ電位として行った。図2にタイプ(B)電極での解析結果を示す。左図に示すワイヤー電極2本、ワイヤー間隔 10 mm の場合に比べ、右図の3本(間隔 5 mm) の場合は中心のワイヤー電極の電界強度が低下しており、この電極配置を用いると放電の発生が不均一

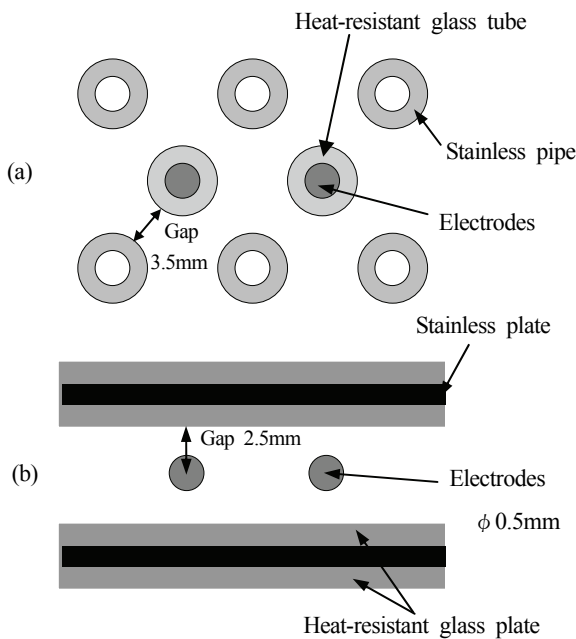


図1 電極構造
(a)タイプA (b)タイプB

Fig. 1 Structure of the electrodes for comparison.
(a)TypeA (b)TypeB

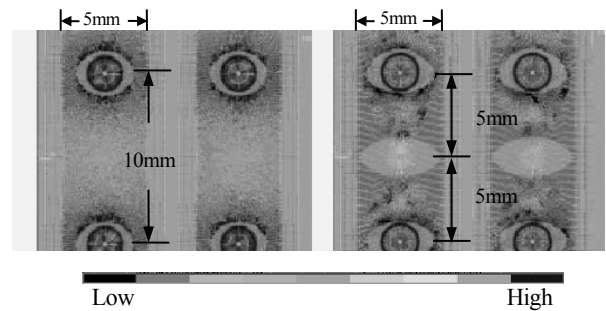
になることが示唆された。このため、ワイヤー電極同士の設置間隔を 10 mm とした。

2.1.2 電源電圧・電流波形測定

電源(日鉄鉦業製:HVO-05-5)はLC共振を用いて、発振周波数 10 kHz で、正負の交流バースト電圧を発生するものである。電圧のピーク値は商用周波数(50 Hz)で変動している。図3に電源の電圧及び電流波形を測定した回路を示す。電源電圧の測定には高圧プローブ(Tektronix 製:P6015A)を使用し、放電電流の測定には電流プローブ(Tektronix 製:P6021)を用いた。リサージュ波形も放電電力の見積りのために測定した。このときには図に示すように接地側に 0.1 μF のコンデンサを挿入して、その両端の電圧(電荷量)を測定した。測定にはタイプ(B)の装置用の電極を使用した。

2.1.3 放電状況評価

放電による脱臭性能と放電装置で発生するオゾン濃度に相関があると考え、室内空気中で放電を行い、その時に発生するオゾン濃度を測定し、できるだけ低い電力および



(1) 2 wire: $E_{max} = 0.104E+08$ (2) 3 wire: $E_{max} = 0.933E+07$

図2 タイプ(B)電極プラズマ発生部の電界ベクトル解析
 E_{max} : Maximum electric field strength (V/m)

Fig. 2 Electric field vector analysis of plasma generation.

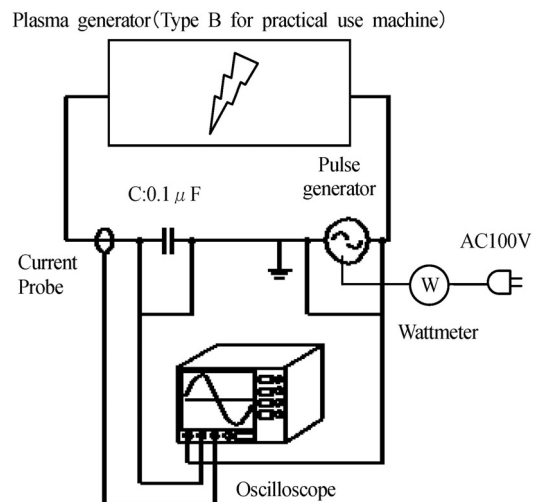


図3 電圧・電流波形測定回路図

Fig. 3 Measuring circuit voltage and current waveforms.

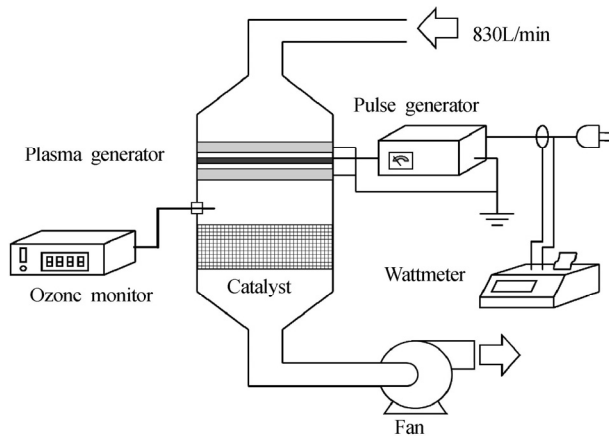


図4 測定装置
Fig. 4 Weighing device.

電圧で高いオゾン濃度となるよう、電極形状と電圧波形を選択した。

図4に測定装置を示す。室内空気（20℃、50%RH）を電極に通し、発生するオゾン濃度をオゾンモニター（ダイレック製:MODEL1200）で測定した。空気流量は830 L/minとした。電極の断面積は92.16 cm²、電極内部でのガス速度を1.5 m/sとした。電極後段でガスをサンプリングして、放電で発生するオゾン濃度を計測した。

2.2 プラズマ脱臭装置の実用化

2.2.1 プラズマ脱臭装置の VOC、粒子状物質除去性能確認

前述の基本性能測定結果をもとに、たばこ煙除去用のプラズマ脱臭装置を作成した。その構成を図5に示す。吸気は、装置上部から吸引し、まずフィルタ部（機械式フィルタ）でガスに含まれる粒子状物質を捕集する。続いて前述のプラズマ発生部位とその後段の触媒中で VOC 複合臭を分解する。活性炭ベースの触媒を使用した。装置内に3.3kg 充填し、触媒部のガス滞留時間は約0.04秒とした。実用レベルの脱臭効果を得るためにはワンパスの除去率が高いことに加え、ガス処理量が十分であることが必要である。また、実用的な装置として機能させるため、ガス処理量は15 m³/minとした。

2.2.2 ガスサンプリング

図5に VOC および微粒子濃度測定時のたばこ煙ガスの供給方法およびサンプリング方法を示す。装置の吸気側でたばこ3本を自然燃焼（たばこは常に燃焼している状態を保った。）させ、発生した微粒子を含む燃焼ガス全量を装置に吸引した。装置吸引前の吸気を、炭素テナックス管及びガス吸引ポンプを用い、0.1 L/min で20分間（2L）採取した。同時に装置出口から排気されるガスを同様にテナックス管へ採取した。測定時の処理ガス流量は、15 m³/minとした。また、プラズマの効果を確認するため、プラズマ ON/OFF による除去率

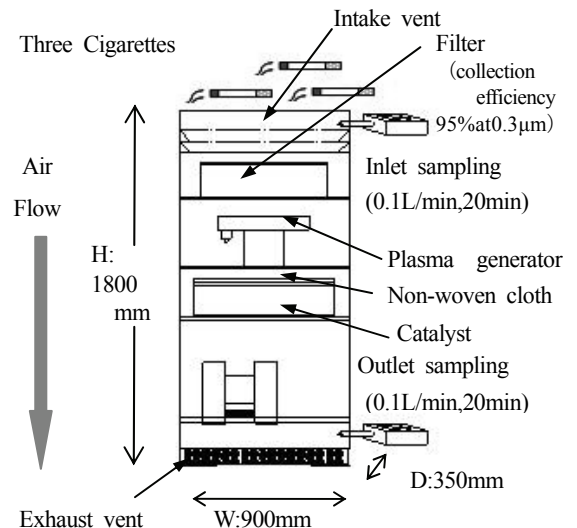


図5 プラズマ脱臭装置構成図サンプリング方法
Fig. 5 Plasma deodorization system and sampling method.

を比較した。

当初、たばこ煙を直接装置に吸引させる方法でサンプリングを実施した。しかし、たばこ煙の濃度分布を一様にするのが困難であり、装置入口サンプリング部での濃度が安定しなかった。そこで、整流板を装置吸気側に取付けサンプリングを実施した。これにより再現性良くサンプリングすることが可能になった。

2.2.3 分析方法

VOC 濃度と成分の分析にはガスクロマトグラフ質量分析計を使用した。GC/MS (GC,Agilent technologies 製:6890N, MS,JEOL 製:JMS-Q1000GC) の条件を以下に記す。

MS 条件：イオン化電圧 70 eV, イオン源温度 150℃, イオン化電流 300 μA, 検出器電圧 -1,000 V

GC 条件（分離カラムの温度条件）：サンプル注入後 40℃を8分間保持、その後10℃/minの温度上昇率で130℃まで上昇、その後15℃/minの温度上昇率で280℃まで上昇させて1分保持する。

また粒子状物質の測定には、吸気および排気の粒子状物質量をデジタル粉塵計（柴田科学製:LD3K2）で CPM 値（1分間あたりのパルスカウント数）を測定した。CPM 値は粉塵濃度に比例する値である。その CPM 値に質量濃度変換係数（K 値 0.0008 mg/m³/cpm）を乗じた値を粒子状物質濃度とし、装置の粒子状物質除去性能を計算した。この質量濃度変換係数は、密閉空間内に充填させたたばこ煙粒子をフィルタで捕集して質量濃度を計測し、その時の CPM 値と比較して決定した値である。

3. 実験結果および考察

3.1 放電プラズマ評価結果

3.1.1 電圧電流波形測定結果

図6に電源の出力波形の一例を示す。(a)は時間軸が5 ms/div., (b)は1ms/div., (c)は5 μ s/div.である。デジタルオシロスコープを用いているため、(a)では波高値が実際より低く表示されているが、商用周波数の2倍(100 Hz)で波高値が変動する交流バースト電圧であり、(b)に示すように交流電圧の発振周波数は15 kHz、最大波高値は6 kVである。また(c)に時間軸を拡大して示すように、交流バースト電圧の立ち上がりは約10 μ sである。

電流波形は典型的な無声放電のものであり、電圧の立ち上がりおよび立ち下り時に電極間の静電容量を充放電する無効電流に、パルス的な放電電流が重畳した波形である。

電圧ゼロ付近で電流値が振動している。これはバースト電

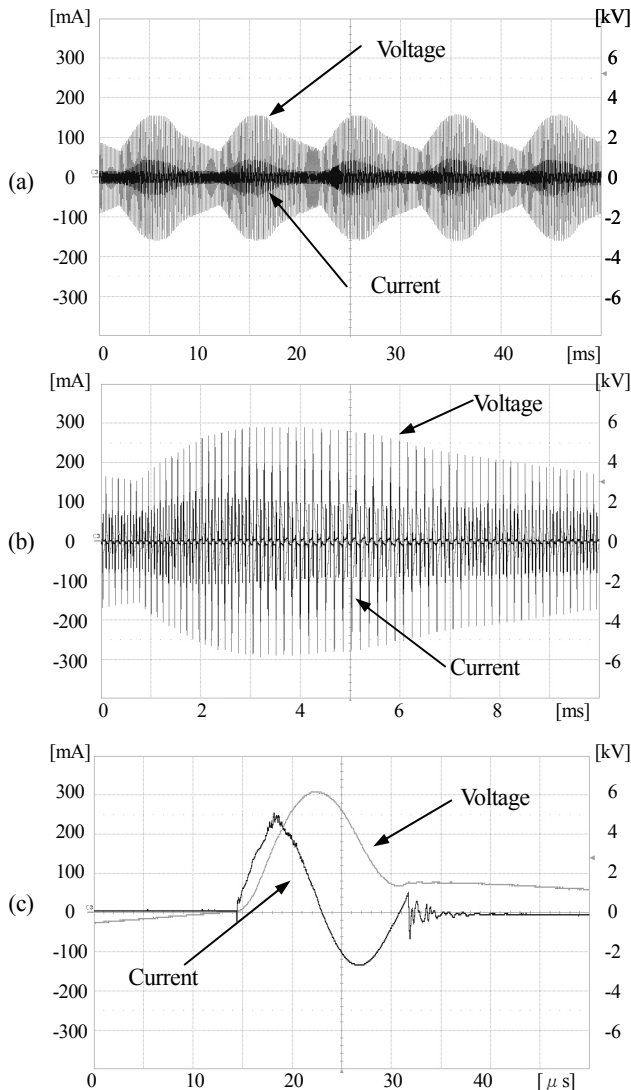


図6 電圧・電流波形

Fig.6 Voltage and current waveforms.

圧を半導体スイッチングにより発振しているためである。

波高値が最大の時のリサージュ波形の測定結果を図7に示す。この結果から算出できる一周あたりでの放電電力は約2 mJである。図6(b)の包絡線の最大値付近(横軸3 msから4 ms)間のパルス数でのパルス数は約7である。これから交流バースト一周10 msあたりの放電電力は14 mJ、また放電電力値は14 Wと見積もることが出来る。電力計で測定したリサージュ測定時の入力電力は15.5 Wであった。包絡線に沿って変動する電力の平均値の算出は難しいが、本交流バースト電源の効率は実用上問題ないレベルであろうと推察される。なお、この電源では、電圧ゼロでのON, OFF時に電流の振動ノイズが発生しているが、リサージュ測定への影響はほとんど認められない。

プラズマ脱臭装置の開発にあたり、この電源以外にも連続発振式、あるいはパルス高電圧電源などの検討を行ったが、採用した本方式は比較的回路構成が簡単であり、低コストである。

3.1.2 放電状況評価結果

タイプA, タイプBの電極の比較結果を図8(a)及び図8(b)に示す。図8(a)は電力に対する発生オゾン濃度を示し、図8(b)は、電極に印加した電圧に対する発生オゾン濃度を示す。電力は電源の損失分も含む入力側で測定した電力値を用いた。測定結果より、タイプB電極の方がタイプA電極より低電力、低電圧で高濃度のオゾンが発生することが確認された。

続いて、図4の測定装置を使い交流バースト電圧の発振周波数を13 kHzとした場合および200 Hzとした場合の発生オゾン濃度の結果を図8(c)に示す。測定結果より、発振周波数を13 kHzとした方が低電力でオゾンが発生できることが確認された。これは本電源の問題であるが、200 Hzの低周波では、使用しているトランスの磁束が飽和する条件に近づき電力変換ロスが大きくなるようであり、オゾン発生効率が低下しているものと思われる。

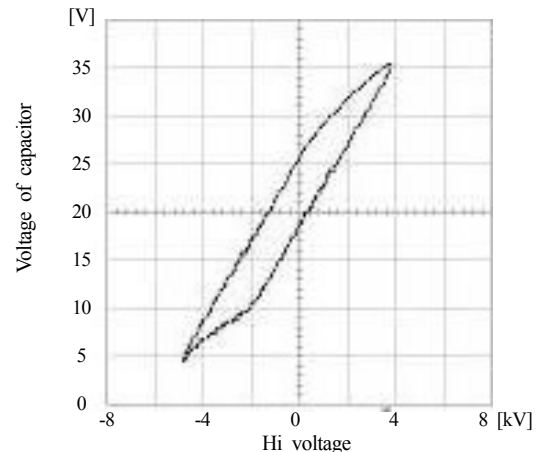


図7 リサージュ波形

Fig.7 Lissajous waveforms.

3.2 プラズマ脱臭装置の VOC, 粒子状物質除去性能確認結果

3.2.1 VOC 低減率分析結果および考察

ワンパスでの化学物質除去性能を表 1 に示す. 除去性能の計算には, 質量スペクトルのピーク部面積値を化学物質質量として使用し, 検出された全ピークの面積値の和を吸気, 排気それぞれで求め, トルエン濃度換算を行い, その比を除去性能とした. その結果を表 1 に示す. ワンパスで, 90%から 95%の除去性能が得られた.

表 2 に吸気から検出された主な成分のピーク面積値と排気のピーク面積値をトルエン濃度換算した値を示す. 放電プラズマ脱臭の特徴といっても良いと思われるが, スペクトルを検出した異なるガス成分濃度は全て減少している. このうち,

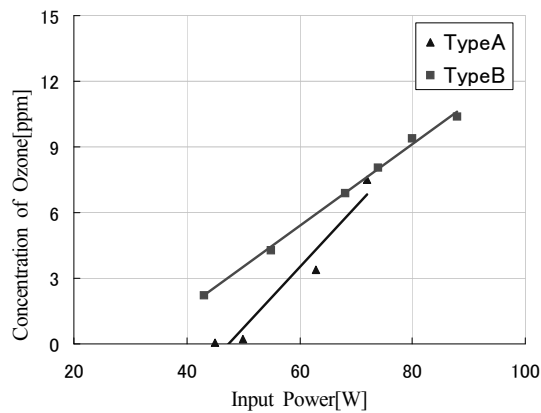


図 8 (a) プラズマ発生部における生成オゾン濃度の電力特性

Fig. 8(a) Watt-O₃ characteristics of plasma generation.

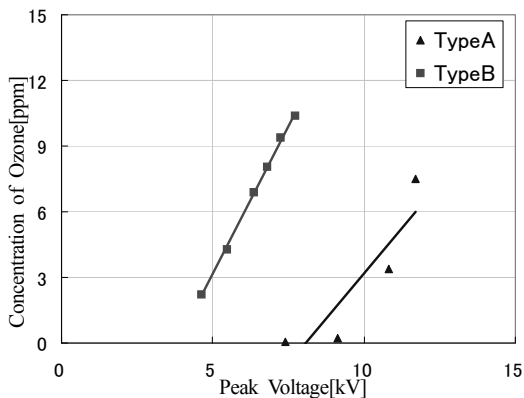


図 8 (b) プラズマ発生部における生成オゾン濃度の電圧(ピーク値)特性

Fig. 8 (b) Voltage(peak)-O₃ characteristics of plasma generation.

表 2 中でピーク面積値の大きい 2, 4, 9 の物質の除去率はそれぞれ 92.8, 96.0, 100%であった. また逆にピーク面積値の小さい 1, 5, 7, 8 の除去率は, 48.6, 100, 82.0, 95.7%であった. 低濃

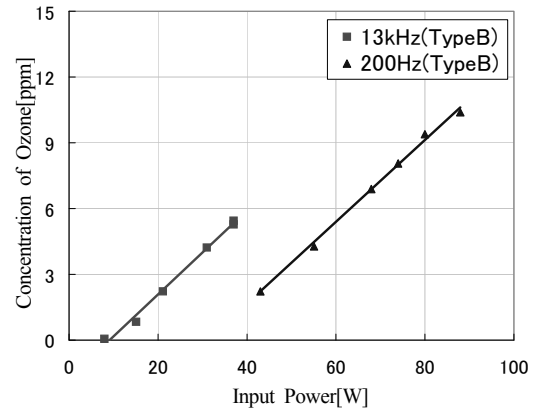


図 8(c) プラズマ発生部の生成オゾン濃度の電力特性に対する周波数の影響

Fig.8(c) Influence of frequency on Watt-O₃ characteristics of plasma generation.

表 1 ガス状物質除去率

Table 1 Total removal rate of gaseous components.

No.	Inlet (μg/m ³)	Outlet (μg/m ³)	Elimination factor (%)
1st	1857	139	92.5
2nd	2827	142	95.0
3rd	3054	267	91.3
Ave	2580	183	92.9

表 2 主な検出成分の物質名とピークの積分値

Table 2 Major gas components at the inlet and outlet of the apparatus operated at 15 m³/min flow rate.

Gas components	Inlet	Outlet	Elimination Factor (%)
	Toluene basis (μg/m ³)	Toluene basis (μg/m ³)	
1 Cyclobutane	28.6	14.7	48.6
2 Vinyl acrylate	98.1	7.0	92.8
3 Benzene	60.3	3.2	94.7
4 Toluene	123.9	4.9	96.0
5 Furfural	29.3	ND	100
6 Xylene	54.9	0.3	97.3
7 Pyridine 4-vinyl-	13.6	2.5	82.0
8 Terpene	34.8	1.5	95.7
9 Nicotine	419.4	ND	100

表 3 プラズマ ON/OFF による主な検出成分の除去率

Table 3 Elimination factor of the major gas components with plasma ON/OFF.

Gas components	Elimination Factor(%)	
	Plasma ON	Plasma OFF
1 Propyl Alcohol	85.0	58.1
2 Hexane	89.0	70.8
3 Methylheptane	86.7	72.6
4 Toluene	87.6	70.9
5 Benzylisobutylketone	92.1	73.5
6 Ethylbenzene	94.7	90.9

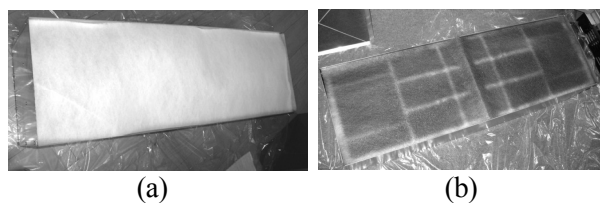


図9 触媒上不織布
(a)使用前, (b)使用後.

Fig. 9 Picture of the non-woven cloth used at the inlet of the catalyst.

(a) Before use, (b) After use.

表4 粒子状物質除去率

Table 4 Removal rate of particulate material.

No.	Inlet (mg/m ³)	Outlet (mg/m ³)	Elimination factor (%)
1st	0.8160	0.0080	99.0
2nd	1.2800	0.0048	99.6
3rd	2.2216	0.0216	99.0

度でも一部の物質を除き, 概ね良好な除去率が得られており, たばこ煙を吸気しない状態での排気とほぼ同程度まで VOC 濃度を減少できることが判明した.

表3にプラズマ ON/OFF による主な検出成分の除去率を比較した値を示す. プラズマを ON にすることで, 各成分の除去率が向上することが確認された.

これは, 触媒部分でにおい成分が吸着され, ここにプラズマ中で発生する長寿命のラジカルやオゾンが到達し, におい成分を酸化分解していると考えられる. 長寿命のラジカルは主としてオゾン (中性およびオゾンイオン) や酸素イオンであるが, これらは触媒部で吸着・分解され, 装置出口からの排出は抑制される. 装置出口におけるオゾン濃度は 0.01 ppm 以下, NO_x 濃度は 0.01 ppm 以下である.

3.2.2 粒子状物質除去結果および考察

たばこ煙微粒子の粒径は概ね 0.1 から 0.3 μm⁷⁾であり, これらの微粒子もにおいの原因となるため, 喫煙室のにおい除去にはたばこ煙微粒子の高効率除去も必須である. ワンパスの粒子状物質除去性能を表4に示す. 測定条件は VOC 低減率測定時と同様とした. 装置1回の通過で粒子状物質は99%以上低減されていることが確認できた. また, プラズマ部に入る前に準HEPA フィルタで95%程度の除去率が得られているが, その後段のプラズマ部においても電極および触媒部入口の不織布への微粒子の堆積が実験終了後に認められた. こ

れらの微粒子の一部は, VOC がプラズマ中で酸化分解される際に変質し, プラズマで発生するイオンを核として凝集するなど, ガス状の VOC から生成された可能性もあると考えられる. 図9に喫煙室での使用前(3ヶ月使用)の触媒上部不織布の写真を示す.

4. まとめ

放電プラズマと触媒を組み合わせ, 実用レベルの性能を満たす装置を開発した. 本装置には低コストで製作できるパーストパルス電源を用いた. この電源を用いて, できるだけ低電圧で放電が発生するように, オゾン発生量を脱臭性能の目安として, 電極形状を決定した.

本プラズマ脱臭装置は VOC 複合臭の高濃度成分のみならず, 低濃度成分も効率よく低減できることが確かめられた. またプラズマ脱臭の特徴ともいえるが, ほとんどの化学物質がまんべんなく低減できた. さらに, 本装置は処理ガス風量が 15m³/min と, この種の装置としては大きい. このため, 建物外部への排気による脱臭が困難というような設備的制約がある場合にも室内環境改善に有効であり, また建物外部への排気をしないため熱ロスが極めて少なく, 都市環境への負荷が低減できる.

参考文献

- 1) T. Yamamoto: VOC decomposition by nonthermal plasma processing - A new approach. *J. Electrostat.*, **42** (1997) 227
- 2) A. Mizuno: Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation. *Plasma Phys. Control. Fusion*, **49** (2007) A1
- 3) T. Oda: Non-thermal plasma processing for environmental protection: Decomposition of dilute VOCs in air. *J. Electrostat.*, **57** (2003) 293
- 4) H.H. Kim, J.H. Kim and A. Ogata: Adsorption and oxygen plasma-driven catalysis for total oxidation of VOCs. *Int'l J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, **2** (2008) 106
- 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: プラズマ触媒反応器による室内空気浄化の研究—酸化チタン活性化メカニズムの実験的検討—. *静電気学会誌*, **24** (2000) 153
- 6) A. Ogata *et al.*: Decomposition of benzene in air in a plasma reactor: effect of reactor type and operating conditions. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **22** (2002) 537
- 7) 浅井琢也: 喫煙環境改善技術に関する基礎的研究. *粉体工学会誌*, **37** (2000) 897