

①

空气中気相汚染物質の反応活性種
および吸着材を用いた除去

1997年3月

埼玉大学大学院理工学研究科（博士後期課程）

生物環境科学専攻（主指導教官 坂本和彦）

河野仁志

要 旨

われわれをとりまく環境には様々なガス状汚染物質が存在し、生活環境に種々の影響を与えている。その中でも、揮発性有機化合物（以下VOCと略す）については大気に放出されたものそのもの、あるいは、それが介在して生じる光化学オキシダントが人体の健康に被害を与える危険性があり、近年、国内外で排出量削減について議論され、総排出量規制の法制化が始まっている。また、大都市部における大気中へのVOC発生源を考えた場合、移動発生源である自動車排ガスの寄与も大きく、同時に排出される窒素酸化物による汚染も深刻である。これらVOCや窒素酸化物を処理するために、高濃度用には加熱触媒酸化や熱分解が、低濃度用には薬液吸収、物理吸着、化学吸着などの技術が実用化されてきているが、中低濃度において吸着法はその吸着容量が限られているために頻繁な交換が必要であるということ、吸収法は吸収剤の後処理が必要なことが問題点として指摘できる。

本研究では、従来の除去技術では除去効率の悪い、外気、作業環境あるいは低濃度の排気ガス中に含まれる数百ppb～数百ppmの濃度範囲における新しい除去技術として、非熱平衡放電プラズマやUV照射あるいは光触媒により生成した反応活性種と吸着材を利用したベンチスケールの処理システムを製作し、実験的研究からその基礎特性を把握し、それぞれの方式の適用分野を明確にし、実用化のためのシステムを検討することを目的としている。

以下に各方式の結果とまとめをそれぞれ示す。

(1) 非熱平衡放電プラズマによるガス除去

非熱平衡放電プラズマの方式には、パルスコロナ放電、強誘電体パッドベッド放電、キャピラリー管直流放電、およびキャピラリー管交流放電の4種類を採用し、それぞれの反応器の特性を比較することも目的とした。処理対象ガスは作業環境あるいは排気ガス濃度にかかる比較的高濃度（数十～数百ppm）のトルエンまたはキシレン、およびトリクロロエチレン（以下TCEと略す）とした。VOC濃度200ppmで流量1L/minのガス除去率はパルスコロナ放電（滞留時間2.5s）、パッドベッド放電（滞留時間1.1s）ではほぼ100%の除去率が得られ、キャピラリー管方式ではDCタイプ（滞留時間6.1ms）、ACタイプ（滞留時間170ms）共に80%の除去率が得られた。エネルギー効率（ここでは、単位投入エネルギー当たりの除去VOC量と定義）は反応器の方式や運転条件により若干異なるが、3～9g/kWhの範囲に入り、特徴として除去率を向上させる条件（印加電圧を大きくする、処理流量を少なくする）では値が小さくなる傾向にあることが分かった。二次生成物としてCO₂、H₂O、CO、O₃、N₂O、HNO₃が検出され、トルエン、キシレンからは数百個/cm³程度の粒子状物質（>0.3μm）が、TCEからは微量のCOCl₂が特徴的に検出された。また、DCタイプのキャピラリー管方式ではO₃、N₂O、HNO₃は検出されずNO₂が検出された。有害な二次生成物の中では、COを除くガスはプラズマ反応器の後段に接続した活性炭ファルタにより除去できた。これらの結果から、非熱平衡放電プラズマ技術の一つの応用として、後段に二次生成物処理のための吸着材とエアフィルタを設けた低濃度の排気処理システムが考えられる。実用化のためには、さらに微量の二次生成物の定性的かつ定量的分析による、処理後のガスの安全性評価が必要となろう。

(2) 波長184.9 nm UV 光照射によるガスの微粒子化除去

UV 光源には253.7 nmと184.9 nmを出力波長に含む低圧水銀ランプを用いた。処理対象ガスは、大都市部の環境汚染の進行した外気に対応させて、数ppm程度のNOとVOCを含んだ空気とした。まず予備実験で、NO シクロヘキセン-空気系の実験により、184.9 nm UV 光の照射による反応がオゾンとの気相反応、あるいはオゾンと253.7 nmのUV 光照射との組み合わせた反応系と比較して粒子化の点で非常に優位であることを確認した。流量5 L/min (滞留時間約5 min) のとき、NO_x除去率は80 %以上、シクロヘキセン除去率は100 %で、0.2 μmにモードを持つ粒子の生成が確認できた。次にNO_x BTX 空気系 (ここでBTXはベンゼン、トルエンまたはキシレンを示す) での比較実験により、BTX間の除去率は各BTXのOHラジカルとの反応速度定数に依存し、また、NO_x除去率はBTXが存在することにより若干低下し、その低下する割合はベンゼン<トルエン<キシレンの順序であることが示された。これらはOHラジカルに対してNO_xとBTXが競争反応を起こしていることが原因と考えられる。このことから、処理対象物質のOHラジカルとの反応速度定数がわかればおおよその除去率が予測可能であることがわかった。さらに、NO-ベンゼン-空気系で後段に複合金属酸化物オゾン分解触媒を設置した実験から、低湿度時は触媒が吸着材として作用し、NO_x除去率95 %、ベンゼン除去率80 %に達し、湿度40 %RH時はOHラジカルとの微粒子化反応が促進され、NO_x除去率95%、ベンゼン除去率90 %となった。このように184.9 nm UV 光照射と複合金属酸化物触媒を組み合わせることにより、広範囲な湿度に対してNO_x、VOCいずれの除去率も高い空気浄化システムの可能性が示された。UV 光強度の大きいランプ近傍に処理ガスを有効に流すことによりさらなる除去率の向上が期待できる。

(3) 光触媒と波長253.7 nm UV 光照射によるガス除去

光触媒(二酸化チタン)と波長253.7 nmを有するUV 光照射によりクリーンルームや一般居室における低濃度(1 ppm以下)のVOCガスを含んだ空気を処理対象とした実験を実施した。トルエン-空気系の実験により、トルエン濃度400 ppb、滞留時間7 minのときトルエン除去率95 %が得られた。初期トルエン濃度が高いほど、また、流量が高いほど除去率は低下するが照射ランプ本数を増やすことで、低下の程度を抑制できることが分かった。また、ベンゼン-空気系での実験においても除去率は90 %に達した。これらの実験で、オゾンや粒子の発生は見られなかったことから、反応時間が十分確保できる密閉空間などの場合、媒体の空気からの二次生成物の発生がない本方式の利用が有効であると考えられる。

反応活性種および吸着材を用いた3方式のガス除去技術について、基本的な特性(除去率と主な二次生成物の定性的分析)を把握し、それぞれの方式に適した対象ガスの適用濃度範囲、適用分野が提案できた。今後、これらの技術の実用化のためには、反応活性種により生じる二次生成物の詳細な分析評価と、二次生成物除去のために補完的に作用する吸着材の寿命についての長期的データの取得が重要であると思われる。

以上

目次

第1章 序論

| | | |
|---------|-----------------------|---|
| 1. 1 | 研究の背景 | 1 |
| 1. 1. 1 | 新たな空気浄化技術の必要性 | 1 |
| 1. 1. 2 | 反応活性種を用いたガス処理技術の既往の研究 | 3 |
| 1. 2 | 研究の目的 | 4 |
| 1. 3 | 研究の概要 | 5 |

第2章 非熱平衡プラズマによるガス除去

| | | |
|---------|-------------------------|----|
| 2. 1 | 非熱平衡プラズマ | 7 |
| 2. 1. 1 | 非熱平衡プラズマ反応器 | 7 |
| 2. 1. 2 | 非熱平衡プラズマのガス処理技術への応用 | 8 |
| 2. 2 | 研究目的と本章の構成 | 9 |
| 2. 2. 1 | 研究目的 | 9 |
| 2. 2. 2 | 本章の構成 | 9 |
| 2. 3 | パルスコロナ放電プラズマ反応器 | 11 |
| 2. 3. 1 | 目的 | 11 |
| 2. 3. 2 | 実験装置 | 11 |
| 2. 3. 3 | 結果と考察 | 12 |
| 2. 3. 4 | まとめ | 14 |
| 2. 4 | 強誘電体パッドドベッド放電プラズマ反応器 | 24 |
| 2. 4. 1 | 目的 | 24 |
| 2. 4. 2 | 実験装置 | 24 |
| 2. 4. 3 | 結果と考察 | 25 |
| 2. 4. 4 | まとめ | 29 |
| 2. 5 | キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ反応器 | 39 |
| 2. 5. 1 | 目的 | 39 |
| 2. 5. 2 | 実験装置 | 39 |
| 2. 5. 3 | 結果と考察 | 40 |
| 2. 5. 4 | まとめ | 42 |
| 2. 6 | キャピラリー管方式ACコロナ放電プラズマ反応器 | 54 |
| 2. 6. 1 | 目的 | 54 |
| 2. 6. 2 | 実験装置 | 54 |
| 2. 6. 3 | 結果と考察 | 54 |
| 2. 6. 4 | まとめ | 55 |

| | | |
|----------------------|---------------------------------|-----|
| 2. 7 | 第 2 章のまとめ | 61 |
| 2. 7. 1 | プラズマ化学反応による V O C 分解 | 61 |
| 2. 7. 2 | 各放電プラズマ方式の比較 | 64 |
| 2. 7. 3 | まとめ | 67 |
| 2. 7. 4 | 空気浄化技術への適用性 | 67 |
| 第 3 章 U V 光照射によるガス除去 | | |
| 3. 1 | U V 光照射によるガス状汚染物質の反応 | 71 |
| 3. 2 | 研究目的と本章の構成 | 72 |
| 3. 2. 1 | 研究目的 | 72 |
| 3. 2. 2 | 本章の構成 | 73 |
| 3. 3 | U V 光照射による粒子生成比較実験 | 74 |
| 3. 3. 1 | 目的 | 74 |
| 3. 3. 2 | 実験装置 | 74 |
| 3. 3. 3 | 結果と考察 | 75 |
| 3. 3. 4 | まとめ | 75 |
| 3. 4 | N O - シクロヘキセン - 空気系における U V 光照射 | 79 |
| 3. 4. 1 | 目的 | 79 |
| 3. 4. 2 | 実験装置 | 79 |
| 3. 4. 3 | 実験結果 | 80 |
| 3. 4. 4 | 考察 | 81 |
| 3. 4. 5 | まとめ | 84 |
| 3. 5 | N O B T X - 空気系における U V 光照射 | 91 |
| 3. 5. 1 | 目的 | 91 |
| 3. 5. 2 | 実験装置 | 91 |
| 3. 5. 3 | 実験結果 | 89 |
| 3. 5. 4 | 考察 | 93 |
| 3. 5. 5 | まとめ | 96 |
| 3. 6 | U V 光照射と触媒との組み合わせによるガス除去 | 100 |
| 3. 6. 1 | 目的 | 100 |
| 3. 6. 2 | 実験装置 | 100 |
| 3. 6. 3 | 実験結果 | 101 |
| 3. 6. 4 | 考察 | 103 |
| 3. 6. 5 | まとめ | 104 |
| 3. 7 | 第 3 章のまとめ | 113 |
| 3. 7. 1 | 本研究の成果 | 113 |
| 3. 7. 2 | 空気浄化技術への適用性 | 114 |

| | |
|------------------------|-----|
| 第4章 光触媒とUV光照射によるガス除去 | |
| 4. 1 光分解触媒の利用技術 | 117 |
| 4. 1. 1 光触媒の反応機構 | 117 |
| 4. 1. 2 光触媒の環境浄化技術への応用 | 117 |
| 4. 2 研究目的 | 118 |
| 4. 3 B T Xの除去 | 118 |
| 4. 3. 1 目的 | 118 |
| 4. 3. 2 実験装置 | 118 |
| 4. 3. 3 結果と考察 | 119 |
| 4. 4 まとめ | 121 |
| 第5章 総括 | |
| 5. 1 得られた成果と各方式の特徴 | 128 |
| 5. 2 今後の課題 | 129 |
| 謝辞 | 131 |

第1章 序 論

1. 1 研究の背景

1. 1. 1 新たな空気浄化技術の必要性

われわれをとりまく環境には様々なガス状汚染物質が存在し、生活環境に種々の影響を与えている。その中でも、揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds：以下VOCと略す）については大気に放出されたものそのもの、あるいは、それが介在して生じる光化学オキシダントが人体の健康に被害を与える危険性があり、近年、国内外で排出量削減について議論され、総排出量規制の法制化が始まっている。例えば、1991年、米国、カナダ、EC、EFTA、東欧諸国等加盟国23カ国によって、ヨーロッパおよび北米地域のVOCの放出量の削減に関するECE（国連ヨーロッパ経済委員会）議定書が締結されており、また、米国においては、1990年の空気浄化法（Clean Air Act）の大幅改定により189種類の有害大気汚染物質が定められ、2000年までに対象となるすべての排出源に対して、排出規制を実施するように定めている¹⁾。さらに、日本においても、大気中に含まれる物質で、これまで規制のかかっていなかった物質に対しても、大気環境を通して人の健康に有害な影響を及ぼす可能性がある物質を規制対象とすべきであるという提言が、環境庁が1994年に取りまとめた報告書「有害大気汚染物質対策検討会報告書」でなされている²⁾。

一方、VOCの排出源は多様で、対策技術もVOCの種類、濃度、処理流量などに応じて最適の方法が異なってくる。印刷業、塗装工業、洗浄業や各種化学工業など大量に使用する業種においては高濃度VOCに対する回収技術あるいは除去技術が必要とされ、作業環境や大気環境濃度などのように一度拡散され希釈されたVOCを処理するためには、低濃度多風量の処理技術が必要とされる。また、居住環境においては、建材から放出されるVOCがオフィスワーカーたちのシックビル症候群の原因になり^{3) 4)}、半導体製造工場や液晶基板製造工場においては、洗浄剤やプロセス材料として用いられているVOCが循環空気中に漏れ、製品歩留まりに悪影響を与えているとの報告⁵⁾もある。これらの場合は問題となるVOC濃度は1ppm以下と非常に低く、製造プロセスなどによっては密閉あるいは半密閉空間における処理技術が要求される場合が生じる。

また、大都市部における大気中へのVOC発生源を考えた場合、移動発生源である自動車排ガスの寄与も大きく、同時に排出される窒素酸化物による汚染も深刻である。都市部での幹線道路沿線などでは交通量の集中に伴い、ディーゼル車からの排気ガスを起源とする窒素酸化物が局所的に大気環境基準を満足できない状態にある^{6) 7)}。これは、昭和40年代から問題となっている大気汚染物質、いわゆる従来型の汚染物質の中で、ここ十年来ほとんどの測定局で、十分に環境基準値を下回っているという点で一応の解決を見たといえる硫黄酸化物、降下煤塵に対して、窒素酸化物、浮遊粒子状汚染物質などに関しては、その主たる発生源が自動車などの移動発生源であるがために、対策技術の適応が難しく、また、物流手段としての自動車の利用の増大により、交通が集中する商業中核の大都市においては、その影響が顕在化して、環境基準未達成という形で表れている⁸⁾。

これらVOCや窒素酸化物を処理するために、これまで加熱触媒酸化、熱分解、薬液吸

収、物理吸着、化学吸着や凝縮などのさまざまな技術が研究され、実用化されてきている。各技術の主な特徴をTable 1.1に示す。特に、低濃度（数ppm～数百ppm）のガスの処理技術としては、活性炭やケミカルフィルタを用いた吸着材が最も一般的に用いられているが、対象物質が多様になると化学的性質が異なり、吸着効果がない物質が存在したり、逆にその物質のために対象とするガスの吸着が阻害されたりするという課題が生じている。また、経時的な除去効率の低下や脱離という技術的な問題¹⁾と、吸着材の交換により、ランニングコストがかさむという経済的な問題が含まれている。また、薬液吸収は薬液の後処理設備が別途必要となり設備が大がかりになるという問題がある。熱分解や加熱触媒酸化はガス全体の温度を上げる必要があるためエネルギーが多く必要となり、低濃度ガスの処理には不向きである。

Table 1.1 主要なガス処理技術の特徴比較

| ガス処理技術 | 長 所 | 短 所 |
|------------|--|--|
| 吸着法 | <ul style="list-style-type: none"> ・低濃度域で除去可能 ・装置構造が簡単で取り扱い容易 ・二次公害がない ・大風量処理も可能 | <ul style="list-style-type: none"> ・被毒物質の除去(前処理)が必要な場合有り ・維持費が比較的高い |
| 薬液吸収・薬液酸化法 | <ul style="list-style-type: none"> ・設備費が比較的安い ・運転費が比較的安い | <ul style="list-style-type: none"> ・廃水処理(pH調整等)が必要 ・薬品代が必要 ・低濃度ガスには不向き |
| 直接燃焼法 | <ul style="list-style-type: none"> ・効果確実 ・廃熱回収可能 ・高濃度向き | <ul style="list-style-type: none"> ・燃料費膨大 ・前処理として水蒸気除去 ・建設費大 ・低濃度ガスには不向き |
| 触媒燃焼法 | <ul style="list-style-type: none"> ・直接燃焼法に比べ、燃料費が25%～40%低減される ・燃焼温度が低いため、装置が比較的簡単で耐久性有り | <ul style="list-style-type: none"> ・触媒が高価 ・建設費、維持費大 ・低濃度ガスには不向き |
| イオン交換樹脂 | <ul style="list-style-type: none"> ・再生可能 | <ul style="list-style-type: none"> ・中性ガス除去はやや難しい |

これらガス処理技術の特徴から、吸着法はその吸着容量が限られているために頻繁な交換が必要であるということ、吸収法はその吸収剤の後処理が必要なこと、燃焼はガス温度を上げるために大きなエネルギーが必要であることが問題点として指摘できる。そこで、近年、それらの欠点を補うための新たなガス処理技術として、反応活性種を用いたガス処理技術が提案されている。これは電子、イオン、ラジカルなどの反応活性種を用いることによって処理ガス温度を上昇させることなく、投入エネルギーを化学反応に有効に利用する技術である。本研究では、この反応活性種を用いたいくつかの提案されているガス処理技術に着目し、VOCの処理技術としての特性を実験的に明らかにし、その実用化の可能性を検討するものである。

1. 1. 2 反応活性種を用いたガス処理技術の既往の研究

本研究では、非熱平衡プラズマ¹⁾反応、波長184.9 nmを有するUV光照射によるガスの微粒化反応、光触媒とUV光照射を組み合わせた反応の3つを反応活性種利用技術として着目した。それぞれの方式の従来の研究動向の概略を示す。

非熱平衡プラズマは、放電あるいは電子ビームにより反応性の高いラジカルを高密度に発生させ、対象ガスを分解除去させるところに特徴をもつ。ただし、既往の研究は燃焼排ガスの処理¹⁾⁰⁾や、フロンガスの分解¹⁾¹⁾など、高濃度のガスを対象に進められているが、低濃度（数ppm～数百ppm）のガスに対する適用性の検討の例は少ない。また、方式も研究者によってパルスコロナ放電、パッドドベッド放電、無声放電、沿面放電など様々な放電形式が提案されているが、他の放電プラズマ方式と比較した議論は少ない。

また、反応活性種を利用する他の技術として、紫外光（以下UV光と略す）による光化学反応によりガス状物質を粒子化させて除去する方法が考えられる。すなわち、実際に大気中で起こっている光化学反応を、人工的に造り出し、さらに促進させる工夫を加えることによって、窒素酸化物やVOCなどのガス状物質を粒子化させる技術である。光源には低圧水銀ランプを用いて、エネルギーの高い低波長（184.9 nm）を照射することにより、オゾンやOHラジカルが多量に生成し、処理ガスとの反応が促進できる。さらに、それに粒子捕集の機構を組み合わせることによって、ガス状物質を除去するシステムが考案できる。この技術を用いると、大気での光化学反応により粒子生成が知られているアルケン類¹⁾²⁾やテルペン類¹⁾³⁾以外のガス状物質に対しても容易に粒子化したり、また、物質によっては粒子を生成しない場合でも、極性ガスへの変換が起こり、二次処理として触媒や吸着材を利用することにより触媒や吸着材のガス除去効率を促進させたり、また、一次処理によるガス濃度の低減によりその寿命が延びたりする可能性がある。

さらに、対象ガスが低濃度（1 ppm以下）で処理時間が十分に確保できる場合、有害な二次生成物をできるだけ発生させることなく対象ガスを除去する方法として、光触媒とUV光を組み合わせた技術が有望と考えられる。光触媒は一種の半導体で、そのバンドギャップ以上のエネルギーの光照射を受けると、半導体内部に電子と正孔が生成する。この電子と正孔を表面に取り出せば半導体表面で酸化還元反応が進行する。対象ガスを表面に吸着し、光照射により活性化した触媒表面上で対象ガスを分解する作用が期待できる。水中の有機化合物の分解の研究¹⁾⁴⁾がこの技術を用いて行われている。バンドギャップの小さい酸化チタンを光触媒に用いることにより波長400 nm以下のUV光照射であれば反応は進行し、253.7 nm（オゾン分解線）のUV照射によればオゾンを生じせずに有機化合物を除去できると期待できる。気相におけるガス処理に光触媒を用いた例は道路沿道での大気中NOx除去¹⁾⁵⁾や自動車車内でのVOC除去の研究¹⁾⁶⁾が実施されているが、連続系での253.7 nmのUV光を積極的に利用したVOC除去についての報告は少ない。

注)1)近年、英語で“non thermal plasma”あるいは“non-equilibrium plasma”と表記される大気圧下でコロナ放電などにより誘起される低温のプラズマを環境対策技術として利用する研究が日本でも活発に行われており、日本の研究者の間ではその訳語を「非熱平衡プラズマ」と統一する動きにある。よって、本論文ではその訳語を使用する。

1. 2 研究の目的

本研究では、国内外で排出量規制の動きにあるVOCについて、従来の除去技術である吸着や燃焼法では除去効率の悪い、外気、作業環境あるいは低濃度の排気ガス中に含まれる数百ppb～数百ppmの濃度範囲における新しい除去技術として、非熱平衡放電プラズマやUV光照射により生成した反応活性種を利用したベンチスケールの処理システムを製作し、実験的研究からその基礎特性を把握し、それぞれの方式の適用分野を明確にし、実用化のためのシステムを提案することを目的としている。

Table 1.1 の特徴の中にも挙げられているように、処理技術の適合性は処理ガスの種類と濃度に大きく依存する。そこで、反応活性種を用いたガス処理技術についてもその技術に適した除去対象ガスの種類と濃度を設定して評価する必要がある。本研究では、既往の研究から得られた結果から適性を判断して、処理ガス濃度に応じて処理方法を対応づけるようにした。すなわち、VOCを大量に使用する作業環境あるいは排気ガス濃度にかかる比較的高濃度（数十～数百ppm）のVOCガス処理については非熱平衡プラズマを、大都市部の環境汚染の進行した外気における比較的低濃度（数ppm）のNOとVOCの混合ガス処理については波長184.9 nmを含むUV光照射によるガスの微粒子化を、さらにクリーンルームや一般居室における低濃度（1 ppm以下）のVOCガス処理については光触媒と波長253.7 nmの光を有するUV光照射による方法を用いることにより、それぞれの濃度レベルに対する各方式の特性を把握した。このことが反応活性種利用技術の実用化の可能性を判断する上で重要であると考えたからである。

ここで、非熱平衡放電プラズマの方式には、パルスコロナ放電、強誘電体パッドベッド放電、キャピラリー管直流放電、およびキャピラリー管交流放電の4種類を採用し、それぞれの反応器の特性を比較することも目的とした。ガス状物質の粒子化反応ではUV光源には253.7 nmと184.9 nmを出力波長に含む低圧水銀ランプを用いた。また、これらのラジカル反応による二次生成物の処理と対象ガスの除去効率をさらに向上させるために、吸着材あるいは触媒を複合的に組み合わせた技術として、キャピラリー管方式放電と吸着材との組み合わせ、UV光照射とオゾン分解触媒との組み合わせの実験を行い、吸着材と組み合わせ技術としての評価も行えるようにした。光半導体触媒には酸化チタンを用い、そのときのUV光源には出力主波長が253.7 nmの低圧水銀ランプを用いた。

1. 3 研究の概要

本論文は全5章から構成されている。

第1章では、研究の背景と目的を述べており、反応活性種を用いた研究の必要性和意義を明確にするとともに、研究の全体の構成を説明している。

第2章では、パルスコロナ放電、強誘電体パックドベッド放電、キャピラリー管直流放電、およびキャピラリー管交流放電の4種類の非熱平衡放電プラズマ反応器についてVOCの処理実験を行い、VOC除去率、エネルギー効率、反応二次生成物の結果から、各方式の特徴をとらえる。処理対象のVOC濃度は作業環境あるいは低濃度の排ガス程度である濃度範囲(数十ppm~数百ppm)で行う。また、キャピラリー管直流放電については、反応後段に吸着材層を設け、反応一次生成物と未反応ガスの除去効果を計測し、非熱平衡放電プラズマと吸着材とを組み合わせたガス除去性能を把握する。これらの結果から、非熱平衡放電プラズマによるガス除去技術の実用化の評価を行う。

第3章では、UV照射による光化学反応を利用して、VOCとNOを含むガスの微粒子化による除去について実験を行い、ガス除去率、生成粒子数と滞留時間、水分濃度、初期ガス濃度との関係を把握する。VOCとNOの濃度はそれぞれ汚染の著しい人気濃度程度の数百ppb~数ppmとする。まず、予備実験として、波長184.9 nmのUV光を有することの効果明らかにし、VOCの種類と除去率の関係をそれらのOHラジカルとの反応性から議論する。また、生成オゾンの分解触媒として複合金属酸化物を後段に設け、オゾン分解性能と未反応ガスに対する除去効果への水分濃度影響を測定し、UV照射によるガスの微粒子化と複合金属酸化物とを組み合わせたガス除去性能を把握し、実用化の評価を行う。

第4章では、光触媒とUV照射による、VOC除去の実験を行い、VOC除去率と反応時間、初期VOC濃度、照射UVランプ本数との関係を把握する。VOC濃度は一般室内あるいはクリーンルーム内の数百ppbとする。光触媒を用いた場合のVOC除去率、オゾンや粒子状物質などの二次生成物からの特徴をとらえ、実用化の評価を行う。

第5章では、第2章から第4章までで得られた結果から反応活性種を用いた各ガス除去技術を要約し、技術の比較を行うことで総括し、実用化の可能性およびそのための課題について述べる。

第1章の参考文献／引用文献

- 1) 出雲正矩, V O Cの欧米の規制や削減計画と処理技術の動向, 臭気対策セミナー講演資料集, pp.104-120, (1993).
- 2) 柳下正治, 有害大気汚染物質に対する取組, 第36回大気環境学会講演要旨集, pp.92-100, (1995).
- 3) 池田耕一, シックビル問題について, 建築設備と配管工事, 12, pp.59-67, (1993).
- 4) 香川順, 最近の室内空気の現状, クリーンテクノロジー, 1, pp.40-42, (1992).
- 5) 及川朗, 島中泰範, 不純物濃度低減における化学増幅型レジストのパターンニング, 第23回UCTシンポジウム, UCS半導体基盤技術研究会, p.172, (1994).
- 6) 環境庁, 環境白書(総説・平成4年版), pp.1-6, (1992).
- 7) 東京都環境保全局, 大気汚染常時測定局測定結果報告, (1993).
- 8) 北林興二, 大気環境の現状と問題点, 産業と環境, 25(8), pp.22-25, (1996).
- 9) 永田勝也, 勝田正文, 三村尚, 道路沿道脱硝のための低濃度 NO_x 吸着剤の特性, 日本機械学会環境工学総合シンポジウム講演論文集, pp.200-205, (1991).
- 10) 水野彰, 放電による排ガス処理技術, 静電気学会誌, 19, pp.289-295, (1995).
- 11) 小田哲治, 放電による大気環境改善技術, 静電気学会誌, 19, pp.283-288, (1995).
- 12) Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J. H., Takagi, H. and Akimoto, H., Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air, Environ. Sci. Technol., 21, pp.51-57, (1987).
- 13) Grosjean, D., Grosjean, E., Seinfeld, J. H. and Novakov, T., Atmospheric oxidation of terpenes: gas phase products and aerosol formation, Am. Chem. Soc. Natl. Meet. Div. Environ., 34, pp.695-697, (1994).
- 14) 橋本和仁, 藤島昭, 光触媒反応を利用した環境汚染物質の除去, 化学装置, 46(4), pp.77-81, (1994).
- 15) 大内口出夫, 指宿克嗣, 竹内浩士, 忽那周三, 小原ひとみ, 光触媒による大気汚染物質の除去技術の開発に関する研究, 環境保全研究成果集 1993, Pt 1, 35-1-11, (1994).
- 16) 鈴木賢一郎, 環境触媒と表面科学 光触媒による車室内の空気浄化, 表面科学セミナー, 15, pp.105-119, (1995).

2. 1 非熱平衡プラズマ

2. 1. 1 非熱平衡プラズマ反応器

近年、非熱平衡プラズマ技術が、環境対策技術として研究されてきている^{1, 2}。非熱平衡プラズマの発生方式は、パルスコロナ放電^{3, 5}、誘電バリア放電^{6, 8}、沿面放電^{7, 9, 11}、強誘電体パッドベッド（強誘電セラミック）^{4, 10, 12}や直流（DC）コロナ放電またはグロー放電¹³などの放電技術によるものと、電子ビーム^{14, 15}によるものがある。以下に5つの様態の放電プラズマについての原理^{1, 2}を概略示す。

（1）パルスコロナ放電

コロナ放電の電極に、立ち上がり時間が数十nm、持続時間が1 μ s程度以下のパルス高電圧を印加すると、放電電極から線上に伸びるストリーマ放電が発生し、電極間の広い範囲をプラズマ化できる。正パルスストリーマ放電においては多数のストリーマが進展する。負パルスストリーマ放電は正極性の場合より範囲が狭くなるが、放電電極近傍でのストリーマの発生が見られる。直流印加時のコロナ放電では、放電電極のごく近傍が発光するのみであるが、パルスストリーマ放電でははるかに広い領域をプラズマ化できる。この理由は、パルスストリーマ放電では直流コロナ放電でのスパーク電圧より高い電圧が瞬間的に印加され、高電界領域を広くできること、また、直流コロナではイオン空間電荷により放電電極近傍の電界強度が低下するため放電が抑制されるが、パルスストリーマ放電では電圧の立ち上がりが急峻なため空間電荷電界による放電抑制がわずかであることなどの理由による。

（2）部分放電

バリア放電の一種で、強誘電体パッドベッド方式がこれに含まれる。直径1~5 mm程度の強誘電セラミック製のペレットの充填層の両端に金網電極を設け、交流電圧を印加することにより、充填層内に強い部分放電を発生することができる。放電エネルギーはペレットの誘電率を変えることや、電圧波形を変えることにより制御できる。この部分放電プラズマはガス流路全体をプラズマ化できるため、気相化学反応を起こすことに適している。

（3）DCコロナ放電

針やワイヤ状の尖った放電電極と平板あるいは円筒状の滑らかな対向電極を向かい合わせ、直流高電圧を加えると、放電電極先端付近が高電界となって気体の絶縁破壊が起こる。このような気体の局所的な絶縁破壊がコロナ放電である。空気中のコロナ放電は、放電電極の周囲を青紫色に弱く光るプラズマが取り巻いており、冠のように見える。化学反応を促進させるためには、処理流体を効率よくプラズマ領域に接触させることが重要であり、キャピラリー管を流路とし、流路を狭めて、DCグロー放電あるいはスパーク放電領域を有効活用する方法などが考えられる。

（4）無声放電

放電電極と接地電極の間にガラスやセラミックスなどの誘電体を挿入し、交流高電圧を印加することによりプラズマを生成する。キャピラリー管方式ACコロナ放電はこれに相当する。放電電極をリング状あるいはコイル状とし、キャピラリー管中の内壁に接するように設

置し、ガラス製のキャピラリー管外壁面に接地極を設置したものがキャピラリー管方式コロナ放電である。誘電体が局所的な電界強度を減じるため、プラズマが自己放電し放電の制御を容易にする特徴を持つ。

(5) 浴面放電

セラミクスなどの板状の絶縁体に幅数mmの櫛状の電極を数mm間隔で多数設置する。絶縁体内部に板状の誘導電極を埋め込んでおく。表面電極と誘導電極との間に交流電圧を印加すると、櫛状電極周辺の絶縁体表面に浴面放電が発生できる。熱伝導のよいセラミックスを用いると電極の冷却がよく行え、オゾン発生器として有効に利用できる。

2. 1. 2 非熱平衡プラズマのガス処理技術への応用

非熱平衡プラズマは、放電あるいは電子ビームにより反応性の高いラジカルを高密度に発生させ、対象ガスを分解除去させるところに特徴をもつ。非熱平衡プラズマにおいて、電子平均エネルギーは周囲ガス中の化合物のものよりかなり高く、電気エネルギーの大部分はイオン生成やガス加熱よりもむしろ電子の生成に費やされる。プラズマにおけるエネルギーは、このように電子衝突分解やバックグラウンドガスのイオン化によるラジカルの生成、すなわち、空気中の処理対象のVOCを分解する機構に向けられていると言える。このことはVOCを分解するためにガス全体を加熱する熱プラズマや他のガス除去技術（直接燃焼、触媒燃焼など）とは対照をなす点である¹⁶⁾。

ガス処理に放電技術を用いるようになったのは、一つは電気集塵技術からの発展からと考えられ、電気集塵装置内でのNO_xの反応がその初期のものにとらえられる¹⁷⁾。燃焼排気ガス中のNO_x、SO_xの除去技術として電子ビームが提案されている¹⁷⁾。この電子ビーム法は、エネルギー効率が高いとの報告もなされている¹⁸⁾が、装置が大がかりとなり、X線の発生に伴う安全対策や管理が必要となり、また、電子ビーム透過窓の維持管理が必要となる点に問題がある。一方、パルスコロナ放電を用いてプラズマを発生する技術は電子ビーム法より設備が簡単で取り扱いが比較的容易なことから、NO_x、SO_x処理技術として、日本^{19)~21)}以外にも、米国²²⁾、欧州²³⁾などの研究機関で研究されている。電子ビーム法、コロナ放電法のいずれの場合も、排気ガス中にプラズマを発生させ含まれるNOやSO₂を酸化し、添加したアンモニアなどの還元剤との反応を進行させて硝安や硫安などの固形物を生成させて、後段の電気集塵装置あるいはバグフィルタで捕集するものである²⁴⁾。また、アンモニアの代わりに炭化水素を還元剤に用いた湿式のパルスコロナ放電方式の研究²⁴⁾、放電極にノズルを用いノズルからアンモニアを噴霧する直流コロナ放電によるNO_x除去システム²⁵⁾や浴面放電と無声放電とを重ねさせた反応器²⁶⁾が提案されている。

また、フロンを含めたVOC除去に非熱平衡放電プラズマを利用した研究については、浴面放電を用いたもの^{9)~11)}、パックスドベッドまたはパルスコロナ放電を用いたもの¹²⁾や無声放電を用いたもの²⁷⁾が報告されており、いずれも投入電力を1倍させることにより100%近い除去率を達成している。

ただし、これらの研究では処理ガスが燃焼排ガスやフロンガスであって、高濃度の排気ガスを対象に進められているものが多く、作業環境あるいは低濃度排気ガス（数ppm～数百ppm）に対する適用性の検討の例は少ない。また、パルスコロナ放電、パックスドベッド放電、無声放電、浴面放電など様々な放電形式が提案されているが、非熱平衡放電プラズマ

によるガス除去性能を評価するためには、処理対象ガスの濃度の低減率を示す除去率だけでなく、投入エネルギー（電気エネルギー）当たりに除去可能なガス量、すなわちエネルギー効率（単位：g/kWh）と、反応二次生成物の分析を行う必要がある。これらの点を評価項目として各非熱平衡放電プラズマ方式を比較することによって、各方式の低濃度のガス処理技術としての実用面での適用性を把握することが可能となると考える。

2. 2 研究目的と本章の構成

2. 2. 1 研究目的

非平衡放電プラズマ方式の中から、比較的処理流量が大きくとれ、かつ多く研究されている点でパルスコロナ放電を、ペレットが触媒の担体として利用ができる可能性を含んだ技術であることから強誘電体パackedベッド放電を、また、装置が最もコンパクトにできる新規方式としてキャピラリー管方式DCコロナ放電と、キャピラリー管方式ACコロナ放電の4方式のプラズマ反応器について、50~200 ppmの低濃度のVOC処理実験を実施し、電気的特性、VOC除去率とエネルギー効率の測定と、二次生成物の定性的な分析から、それぞれの反応器の特性を把握し、実用性を比較評価することを本章の目的とする。

プラズマ反応器の設計コンセプトには2通りあり、1つはガス流路の断面積に対してプラズマ領域を広くすることで反応を促進する考え方、もう一方は、ガス流路を絞ることで処理対象ガスとプラズマとの接触確率を増し、反応を促進する考え方である。パルスコロナ放電は前者、強誘電体パackedベッド放電、キャピラリー管方式DCコロナ放電とキャピラリー管方式ACコロナ放電は後者のタイプに属する。

処理対象とするVOCは溶剤や洗浄剤等によく用いられることから、芳香族炭化水素の中からは、トルエン（ $C_6H_5CH_3$ ）または、*o*-キシレン（ $C_6H_4(CH_3)_2$ ）を、塩素系化合物からはトリクロロエチレン（以下TCEと略す： C_2HCl_3 ）を代表として選んだ。また、キャピラリー管方式DCプラズマ放電については、トリクロロエタン（以下TCAと略す： $C_2H_3Cl_3$ ）およびエチレングリコールモノエチルエーテル（以下EGMと略す： $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ ）についても実施した。

2. 2. 2 本章の構成

第2章の構成は、全7節からなる。

2. 1 非熱平衡プラズマ では、非熱平衡放電プラズマ技術の概要と既往研究を示し、いままでの研究の課題として、低濃度（数百ppm以下）のVOCの処理の実施例が少ないことと、VOC除去率、エネルギー効率と二次生成物の3つの観点から各方式を比較し、特性を明らかにする必要があることを述べる。

「2. 2 研究目的と本章の構成 では、前項で述べた課題解決のための性能比較対象となる非熱平衡放電プラズマ方式の4方式（パルスコロナ放電、強誘電体パackedベッド放電、キャピラリー管方式DCコロナ放電、キャピラリー管方式ACコロナ放電）の選定理由を述べ、本章での研究目的を示す。

次に、「2.3 パルスコロナ放電プラズマ反応器 から 2.6 キャピラリー管方式 AC コロナ放電プラズマ反応器」ではそれぞれ、4つの非熱平衡放電プラズマ反応器による、VOC除去実験の方法と結果を示し、結果に対して簡単な考察を加える。

「2.7 本章のまとめ」では、プラズマ化学反応の反応機構を簡単に述べ、実験で得られた各非熱平衡放電プラズマ方式のVOC除去性能をVOC除去率、エネルギー効率、二次生成物の3つの項目について比較し、各方式の特徴を明らかにするとともに、実用化への適用性について触れる。

2. 3 パルスコロナ放電プラズマ反応器

2. 3. 1 目的

Yamamotoらが本研究と同じ反応器を用いて実施した実験報告によると、トルエン48 ppmを含む流量0.7 L/minのトルエン-空気系へ電圧を25 kV以上印加したとき、除去率100%を達成していること⁴⁾から、今回は処理対象のVOCとして、芳香族炭化水素からは α -キシレン（以降、本章ではキシレンと略す）を塩素化合物からはTCEを選択した。VOC濃度は約200 ppm、処理空気の流量は0.3~1.0 L/min（滞留時間で8.4~2.5 s）の範囲で行った。高湿度（95 %RH以上）条件での実験、および、キシレンとTCEとを混合させた実験も行った。単独種のVOCに対する、また、混合ガスに対するパルスコロナ放電プラズマによる基本的な除去性能（VOC除去率、エネルギー効率、二次生成物）を把握することを目的としている。

2. 3. 2 実験装置

Fig. 2. 3. 1にパルスコロナ放電プラズマ反応器を用いた実験装置フロー図を示す。約200 ppmの範囲の濃度のVOC蒸気を含んだ処理対象空気を、キシレン用には75 Lのテドラーバッグに、TCE用には50 Lのテフロンサンプリングバッグに用意した。処理対象空気の調製は、まず、必要量のVOC試薬を容器に用意し、そこへ圧縮容器詰標準空気（O₂: 20 %、N₂バランス）を必要量供給して、VOC試薬を完全に揮発させることにより、サンプリングバッグ内に所定量、所定濃度のVOCを含んだ対象空気を調製した。サンプリングバッグ内のVOCを含んだ空気はポンプで吸引して反応器に供給した。流量はフロートタイプの流量計で計測した。加湿を必要とする場合は、反応器へ導入する空気流をバブラー中の純水を通して作った。加湿器を用いたときの空気流の相対湿度は95 %以上であった。

パルス電源は、Yamamotoらにより既報の⁴⁾DC高電圧電源、ロータリースパークギャップと、それに適合させた抵抗とコンデンサーで構成した。電圧、電流波形はオシロスコープ（Nicolet450）で測定した。

VOC濃度はガスクロマトグラフ（HP: HP5890 II、検出器: FID）で分析した。自動サンプリングによりガスクロマトグラフに試料を注入するか、または、試料をシリンジで採取して、手動で注入し分析した。二次生成物のうちO₃は紫外吸収オゾン分析器（Thermo Environmental Instruments: Model 49）、NO_xは化学発光NO_x計（Thermo Environmental Instruments: Model 42）で分析した。FT-IR分光分析器（Bio Rad Laboratories: FTS-40A）と10 m長光路ガスセル（Infrared Analysis: M4-10）を用いてガス状二次生成物の定性分析を実施した。光散乱式パーティクルカウンター（リオン: KC-01B、0.3 μ m）を用いてプラズマ反応器の下流でエアロゾル粒径分布と個数濃度を測定した。

・パルスコロナプラズマ反応器

実験に使用したパルスコロナ放電プラズマ反応器をFig. 2. 3. 2に示す。高電圧パルス電源に接続した中心ワイヤーと接地ステンレス円筒からなる。ワイヤーと円筒の距離は11.5 mmで円筒長さは127 mmである。放電ワイヤーは線径0.2 mmで長さ100 mmとした。この長さが

有効長となる。反応器の有効容積は約42 cm³となる。パルス周波数は、以前の研究⁴から最もよいと分かっている300 Hzとした。急峻なパルス電圧を印加することにより生じるストリーマコロナ放電のエネルギーにより強烈なプラズマが生成する。このプラズマ領域において気相化学反応は非常に促進されることになる。オシロスコープによる電圧波形の測定から、パルスの立ち上がり時間は約20 nsで、放電後のテールは約2 μsであった。

2. 3. 3 結果と考察

(1) キシレン除去実験

流量は0.3、0.7、1.0 L/minとし、0.3 L/minのときには、初期キシレン濃度は、極端に高いレベル(1260 ppm)に設定した。流量が0.7 L/minと1.0 L/minのときは、初期キシレン濃度は200 ppm(206-210 ppm)とした。反応器内の滞留時間はそれぞれ、8.3、3.6、2.5 sとなる。印加電圧は15、20、25、30 kVとした。また、流量0.7 L/minにおいては、水分を添加した実験(相対湿度95 %RH以上)を行った。

Fig. 2.3.3にキシレンの除去率の電圧依存性を示す。電圧が大きくなるに従い、また流量が少なくなるに従い、除去率は高くなっている。流量0.3 L/minで印加電圧20 kVのとき除去率100%が得られた。示している電圧はピーク電圧ではなくDC高圧電源の読み取り値である。Fig. 2.3.3に見られるように、キシレンを含んだ気流に水分を添加することにより、除去率は低下した。

Fig. 2.3.4に、印加電圧に対するプラズマ反応器下流でのエアロゾル粒子濃度を示す。キシレンを含まない空気流では、エアロゾル濃度が15 kVで最小値を示しており、印加電圧の増加に従って、エアロゾル濃度は単調に増加する。200 ppmのキシレンを含んだ空気流については、エアロゾル粒子は15 kVで突然増加し、20 kVで減少する。粒子数は最大、 2×10^5 [particles/0.01 ft³]まで観測された。5.0 μm以上の粒径の粒子は計測されなかった。

Fig. 2.3.5aとFig. 2.3.5bに電圧を印加したときとしていないときの代表的なFT-IRスペクトルを示す。Fig. 2.3.5aにははっきりとキシレンのピークが観察され、Fig. 2.3.5bに見られるFT-IRスペクトルから、放電二次生成物にCO₂、O₃、CO、H₂O、HNO₃とN₂Oが観察された。印加電圧に対する、放電二次生成物の相対濃度(∝IR吸収率)をFig. 2.3.6に示す。ここで、波数の741、1052、1326、1696、2124、2210、2362 cm⁻¹はそれぞれ、キシレン、O₃、HNO₃、H₂O、CO、N₂O、CO₂を表している。Fig. 2.3.6に見られるように、印加電圧の増加に従って、キシレン濃度は減少している一方で、これら二次生成物の濃度相対値は増加している。しかし、放電二次生成物としてNO₂は観察されなかった。

パルスコロナ放電のピーク電流(~100 A)での電子密度は10¹⁶ cm⁻³と高いため、キシレンは電子衝突により、直接分解あるいはイオン化し、ラジカルを形成すると考えられる。後述の非熱平衡プラズマにおけるトルエンの反応で示されるように、キシレンも同様に空気から発生したO、O₃やOHラジカルとの反応が重要なキシレン分解過程である。しかしながら、反応活性種のOやO₃の反応速度はOHラジカルと比べると比較的小さい^{7, 8}。このように、Fig. 2.3.3からFig. 2.3.5に示されるように、主要なキシレン分解過程は、次のステップで起こっていると考えられる。

1) 電子によるO₃、N₂、キシレンの分解とイオン化によるO、O₃、N、H、炭化水素ラジ

カルとイオンの形成から開始する

- 2)ラジカル原子 分子反応とイオン 分子反応からのOHの形成
- 3)OHラジカルや負イオンによるキシレンの分解からの炭化水素の形成
- 4)炭化水素の酸化によるCO、CO₂、H₂Oの形成
- 5)窒素と酸素の酸化によるNO_x、O₃それに最終物質の微量N₂OとHNO₃の形成
- 6)炭化水素と窒素化合物からのイオン核エアロゾル生成⁴⁰⁾によるエアロゾル粒子の形成

(2) TCE除去実験

流量は0.3、0.7、1.0 L/minとし、初期TCE濃度は200 ppm(189-190 ppm)とした。印加電圧は15、20、25、30、35 kVとした。また、流量0.7 L/minにおいては、水分を添加した実験(相対湿度95 %RH以上)も行った。

Fig. 2.3.7にいくつかの印加電圧についての、ガス流量に対する200 ppm(189-190 ppm)TCEの除去率を示す。高い電圧(30-35 kV)のときより、低い電圧(25 kV)のときに高い除去率が得られた。この理由は、パルス波形の遷移が約26 kVあたりで生じたためだと考えられる。この遷移電圧以下では、電圧波形はテイルが長く、消滅が緩やかである。しかし、遷移電圧を越えると、電圧波形のテイルが鋭く減衰する。これはロータリースパークギャップのシングルギャップ回路の特徴である⁴¹⁾。この結果から、今回の流量条件では遷移電圧以下で操作するほうが有利となるといえる。

流量0.7 L/minのときの広範囲の電圧(15 kVから35 kV)について、水分の200 ppmTCEの除去率への影響をプロットした。これらの結果をFig. 2.3.8に示している。キシレン除去のときとは違って遷移電圧を越えたときにも、水分の付加により、除去率は大きく増加している。

代表的なFT-IR分光分析スペクトルをFig. 2.3.9に示す。また、Fig. 2.3.10に放電電圧に対する、エアロゾル濃度及び放電二次生成物相対濃度を示す。Fig. 2.3.9とFig. 2.3.10に示されているように、O₃、CO、H₂O、HNO₃、CO₂、COCl₂とN₂Oが主な二次生成物として観察された。印加電圧の増加に従って、TCE濃度が減少し、一方、CO₂、CO、O₃、H₂O、HNO₃とN₂Oの濃度は増加している。

パルスコロナ放電時にはかなりの高い電子濃度が発生されるため、TCEは電子直接衝突により、後述(2.7.1 プラズマ化学反応によるVOC分解)のように分解あるいはイオン化していると考えられる。

このようにTCEはコロナ放電により発生したラジカルによる酸化過程により分解され得る。しかしながら、Changらにより提案されている化学反応モデル⁷⁾に基づくと、Cl⁻、C⁻、CO₃⁻、CO₄⁻、ClO⁻、HCCl⁻、HC₂Cl⁻などの負イオンも分解過程において重要な役割を働いていることが示されている。これらの影響は、H₂O、CO、CO₂や微量COCl₂のような放電二次生成物から観察できる。FT-IRでは観察されないがCl₂が最終の塩素化合物の二次生成物であると考えられる。吸収率の波数ピーク1793 cm⁻¹は微量COCl₂と特定されるが、このピークは排気前に設置した活性炭フィルタを通過後に、完全に除去された。Fig. 2.3.3とFig. 2.3.10から、TCEはパルスコロナ反応器ではエアロゾル粒子形成以前に分解されるので、コロナ放電場ではエアロゾル粒子形成は大きく減少していると推定される。

(3) 混合ガス除去実験

流量は0.7、1.0 L/minとし、初期キシレン濃度111 ppm、初期TCE濃度111 ppmを含んだ混合ガスを対象とした。印加電圧は15、20、25、30 kVとした。

Fig. 2.3.11aに流量0.7 L/minにおけるキシレンとTCEの混合ガス(111 ppmのキシレンと111 ppmのTCE)の除去率を示す。キシレンの除去率はパルスコロナのVOC分解に対する遷移電圧を越えても向上したが、TCE除去率は単成分のときの除去率と比較してかなり減少した。

流量を増加させて1.0 L/minとした混合ガス(111 ppmのキシレンと111 ppmのTCE)を反応器に導入したときのキシレンとTCEの除去率をFig. 2.3.11bに示す。図に示されるように、流量は除去率に重要な影響を及ぼしている。

(4) VOC除去のエネルギー効率

DC電源からの一次電力 E_{in} とコロナ反応器での概算消費電力 E_{cr} の両方の計算に基づいて、パルスコロナ反応器によるキシレン除去とTCE除去のエネルギー効率をFig. 2.3.12に示す。ここで、エネルギー効率は、1kWhの入力電力で除去されるVOC量と定義して計算した。Fig. 2.3.12から、 E_{cr} と E_{in} は印加電圧の増加に従い減少し、 E_{cr} と E_{in} のオーダーはそれぞれ0.7から3.5と0.2から0.5 g(VOC)/kWhであることが示される。

2.3.4 まとめ

パルスコロナ反応器による空気中のキシレン、TCEとそれら混合ガス除去を実験的に研究した。そして、次のような結論が得られた。

- (1) 運転条件と流量によって、キシレンもTCEも100%の除去率が達成された。
- (2) 高い除去率は高電圧(30-35 kV)よりむしろ、それより低い電圧(25 kV)で得られた。これは約26 kV付近に生じるパルス波形の遷移電圧に起因していた。
- (3) 混合ガスを導入した場合、単体物質のときと比較してTCE除去率は減少し、キシレン除去率は上昇した。
- (4) キシレンの主要な分解二次生成物として、 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 HNO_3 とエアロゾル粒子が特定できた。
- (5) TCEの主要な分解二次生成物として、 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 Cl_2 と HNO_3 が特定できた。また、微量の $COCl_2$ も観察された。
- (6) かなりの量のオゾンの生成が観察された。しかし、空気中のTCEとキシレンのコロナ放電分解では共に NO_x は観察されず、少量の N_2O と HNO_3 が観察された。
- (7) 流量1 L/min時、約0.2から3.5 g(VOC)/kWhのVOC分解エネルギー効率が得られた。

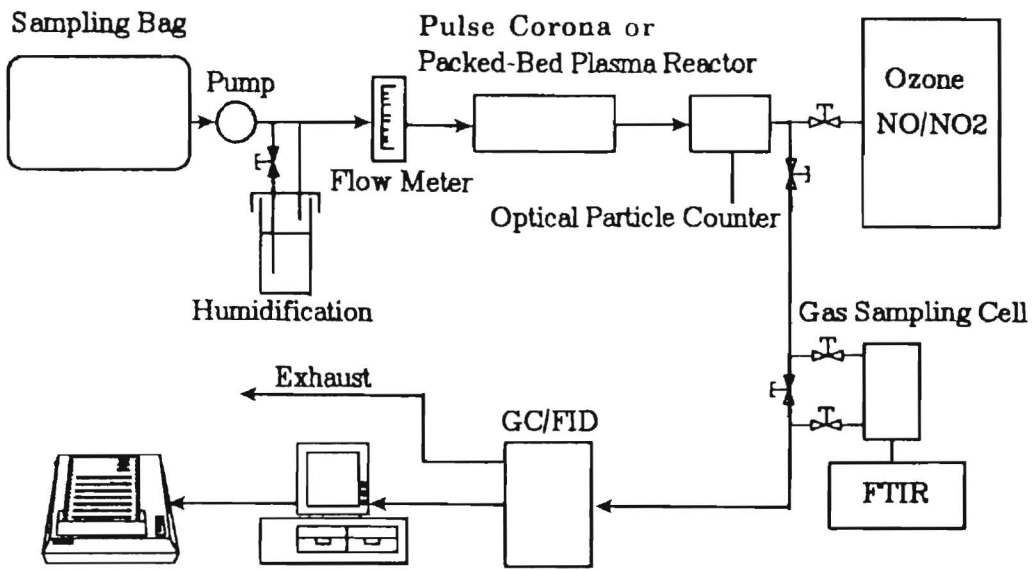


Fig. 2.3.1 パルスコロナおよびパックドベッドコロナ放電プラズマ反応器
実験装置フロー図

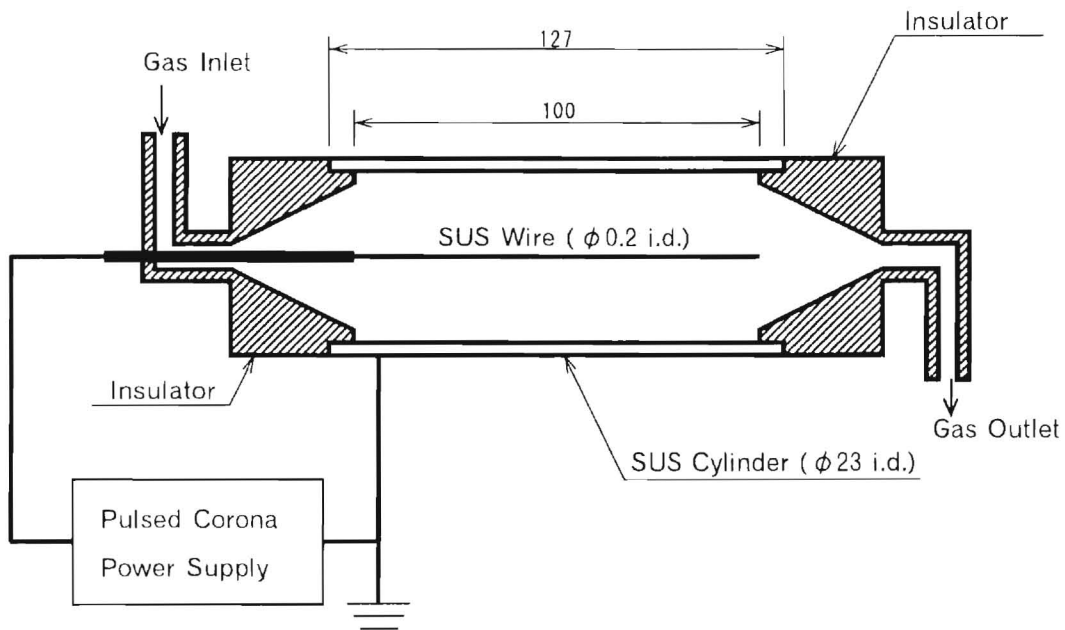


Fig. 2.3.2 パルスコロナ放電プラズマ反応器

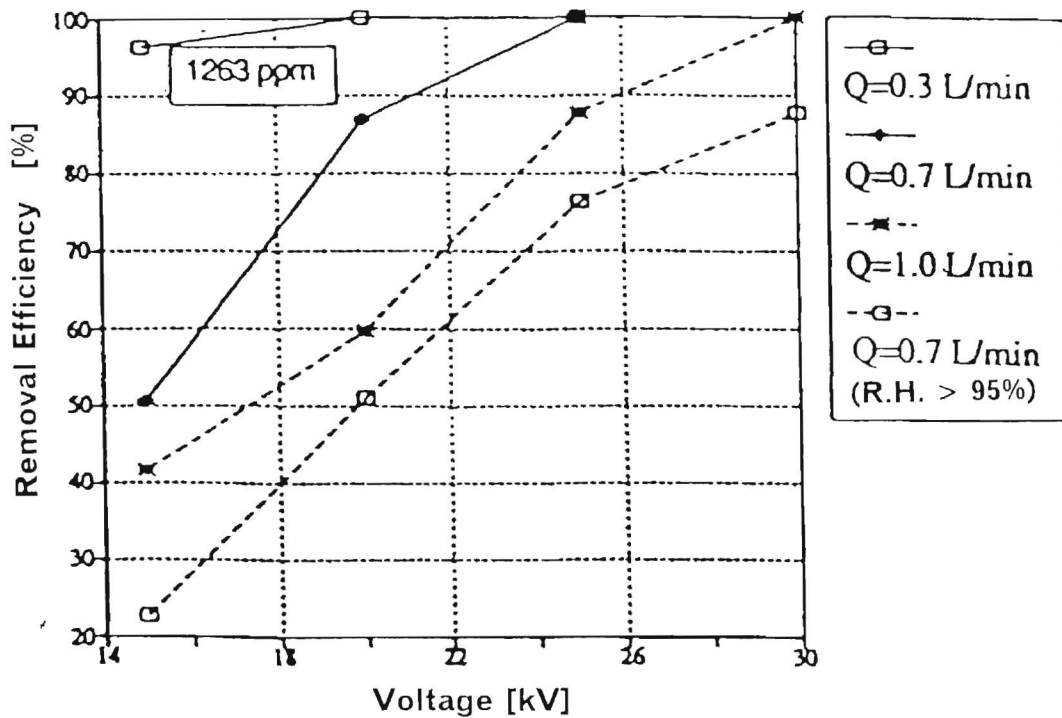


Fig. 2.3.3 キシレン-空気系へのパルスコロナ放電プラズマ処理によるキシレン除去率への印加電圧の影響

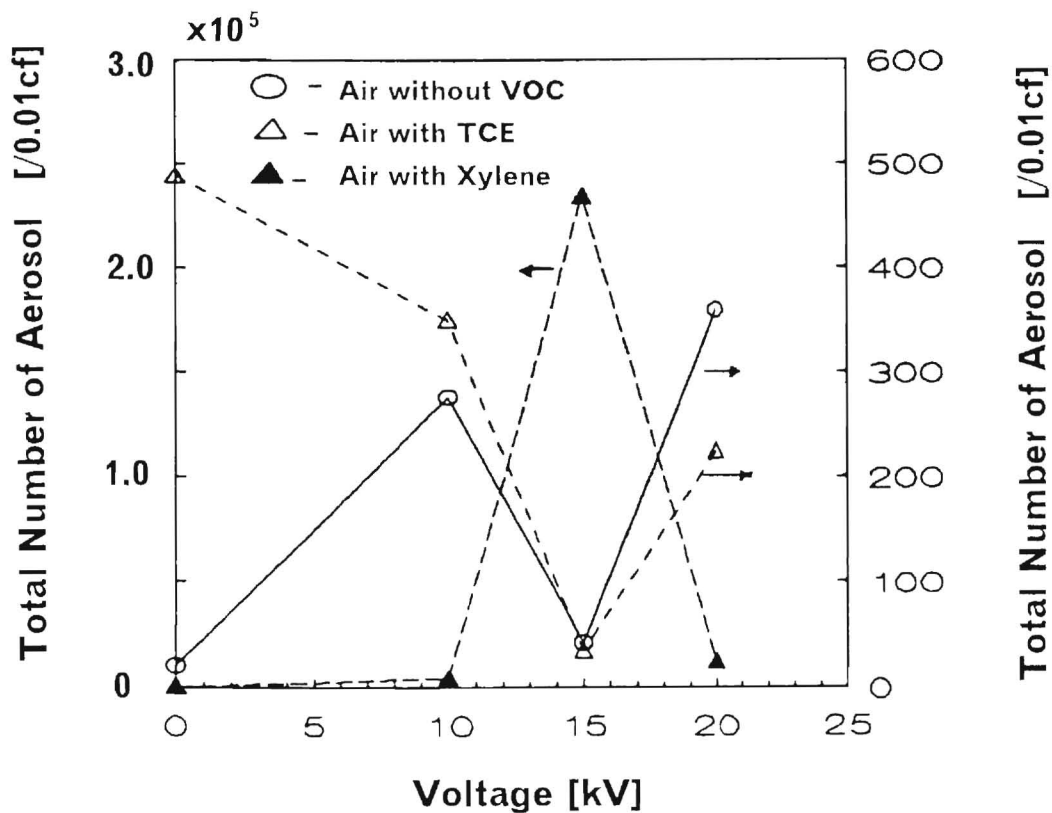


Fig. 2.3.4 パルスコロナ放電プラズマ処理による生成粒子数への印加電圧の影響

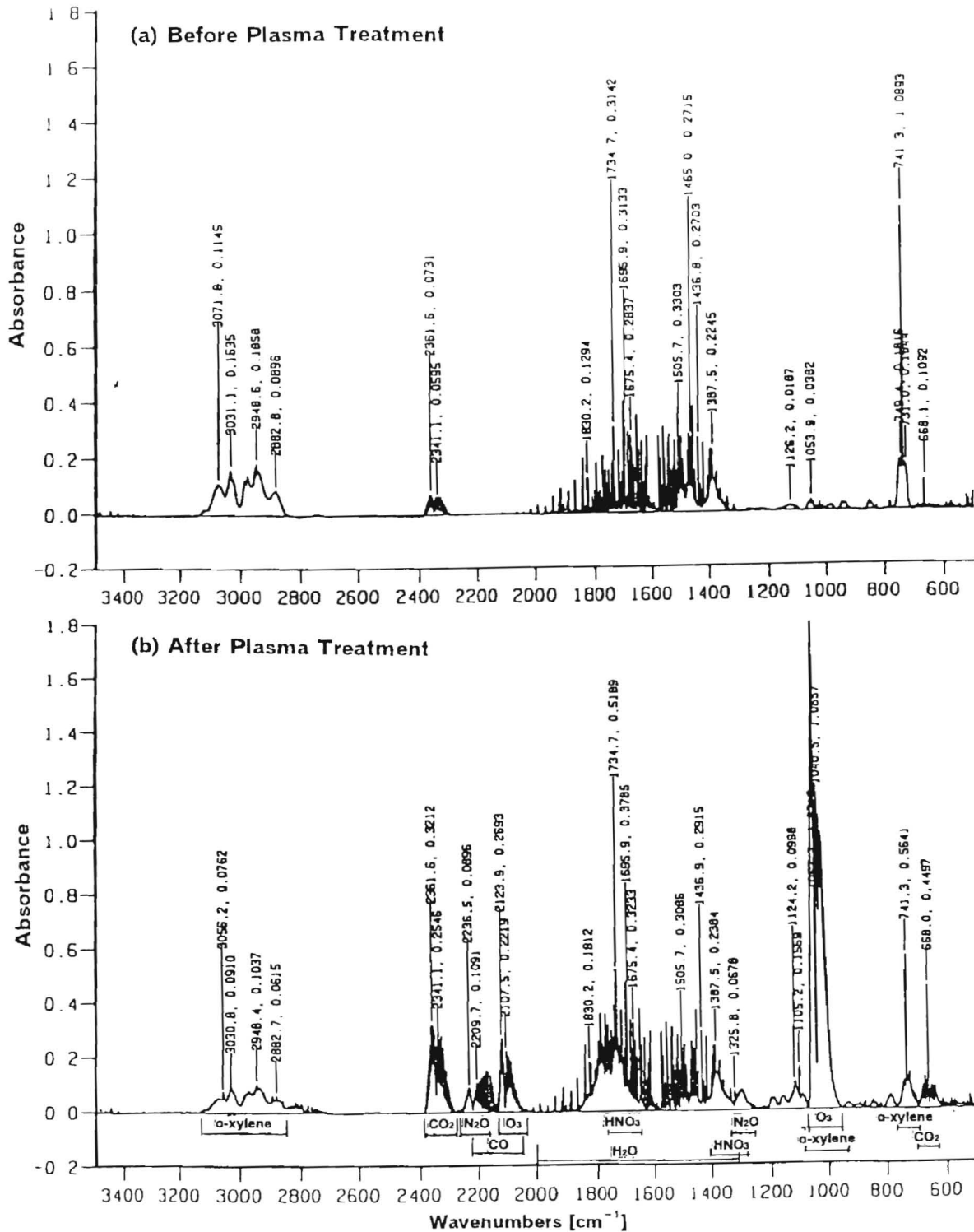


Fig. 2.3.5 キシレン-空気系へのパルスコロナ放電プラズマ処理による処理前後のガス成分のFT-IR分光分析スペクトル ((a)処理前、(b)処理後)

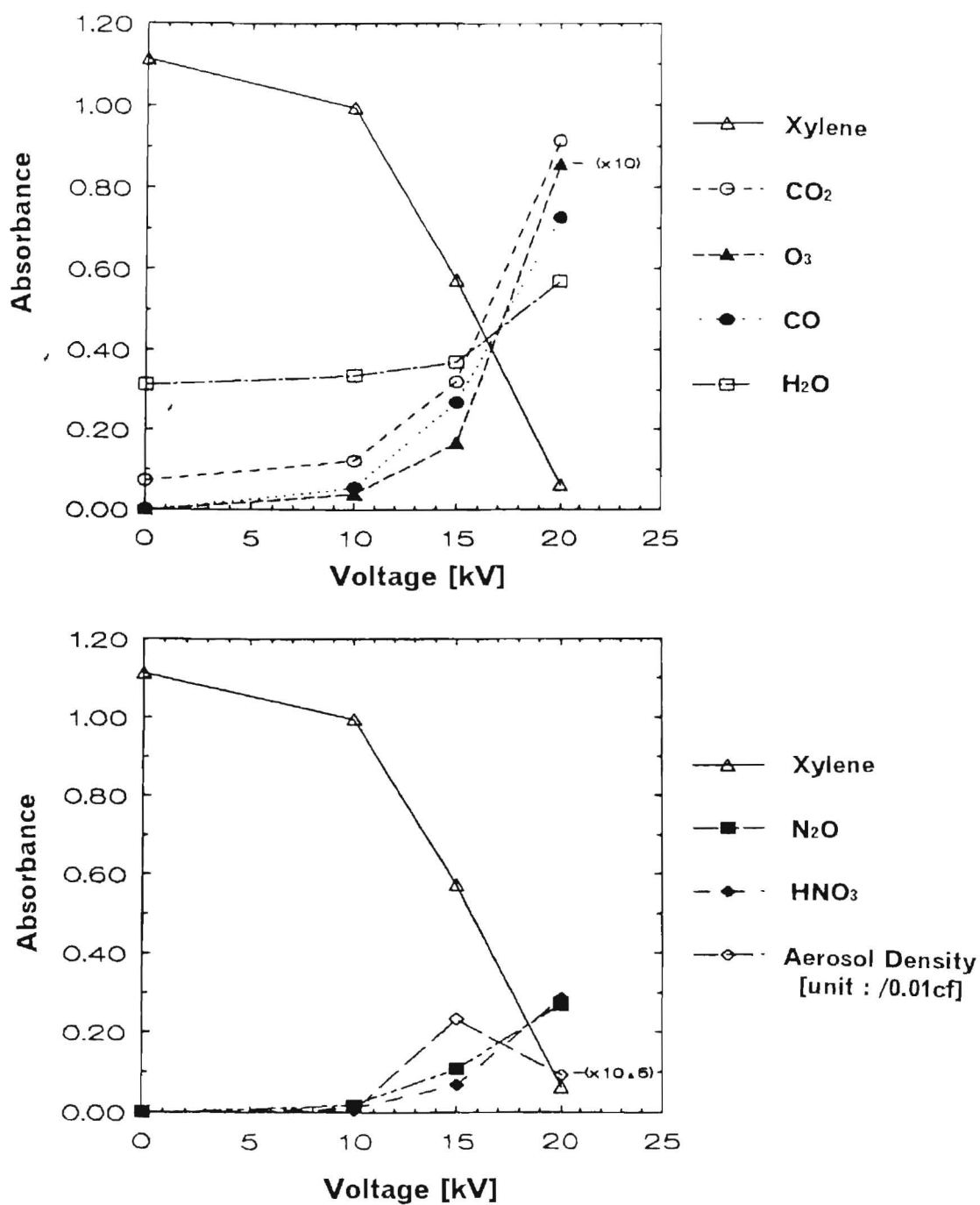


Fig. 2.3.6 キシレン-空気系へのパルスコロナ放電プラズマ処理による処理ガス成分のFT-IR分光分析スペクトル相対濃度（吸光度）への印加電圧の影響

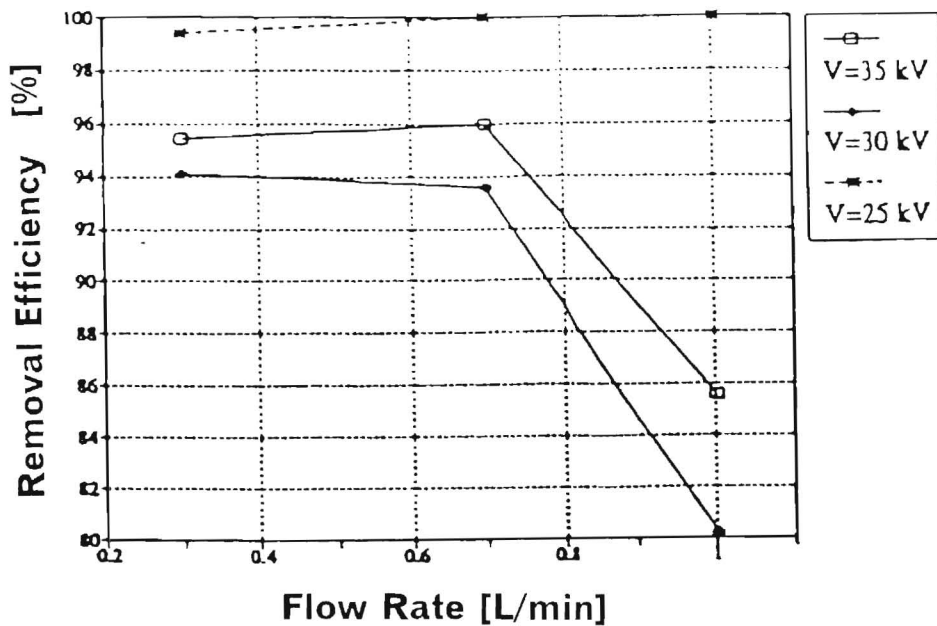


Fig. 2.3.7 T C E - 空気系へのパルスコロナ放電プラズマ処理による T C E 除去率への流量の影響

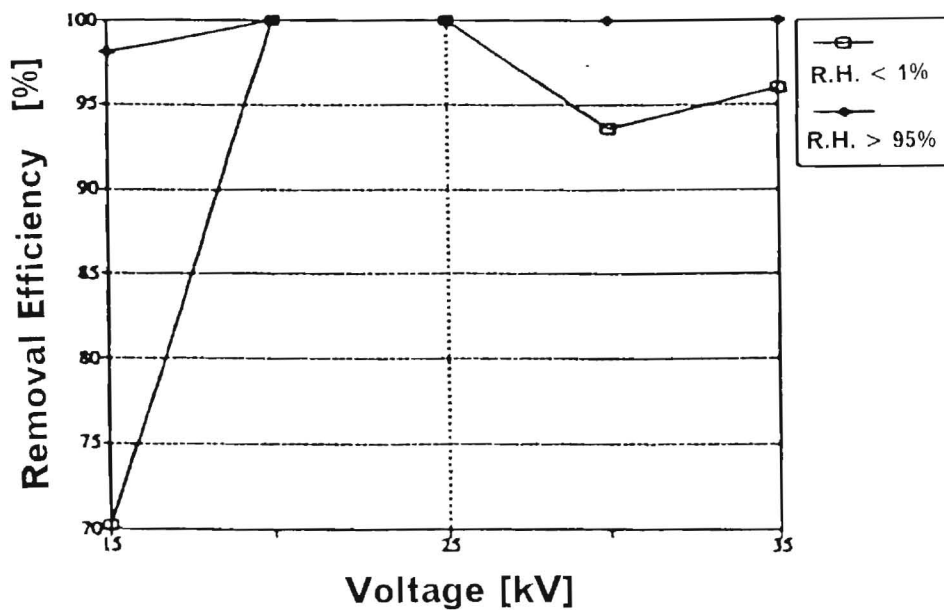


Fig. 2.3.8 T C E - 空気系（乾燥、加湿）へのパルスコロナ放電プラズマ処理による T C E 除去率への印加電圧の影響

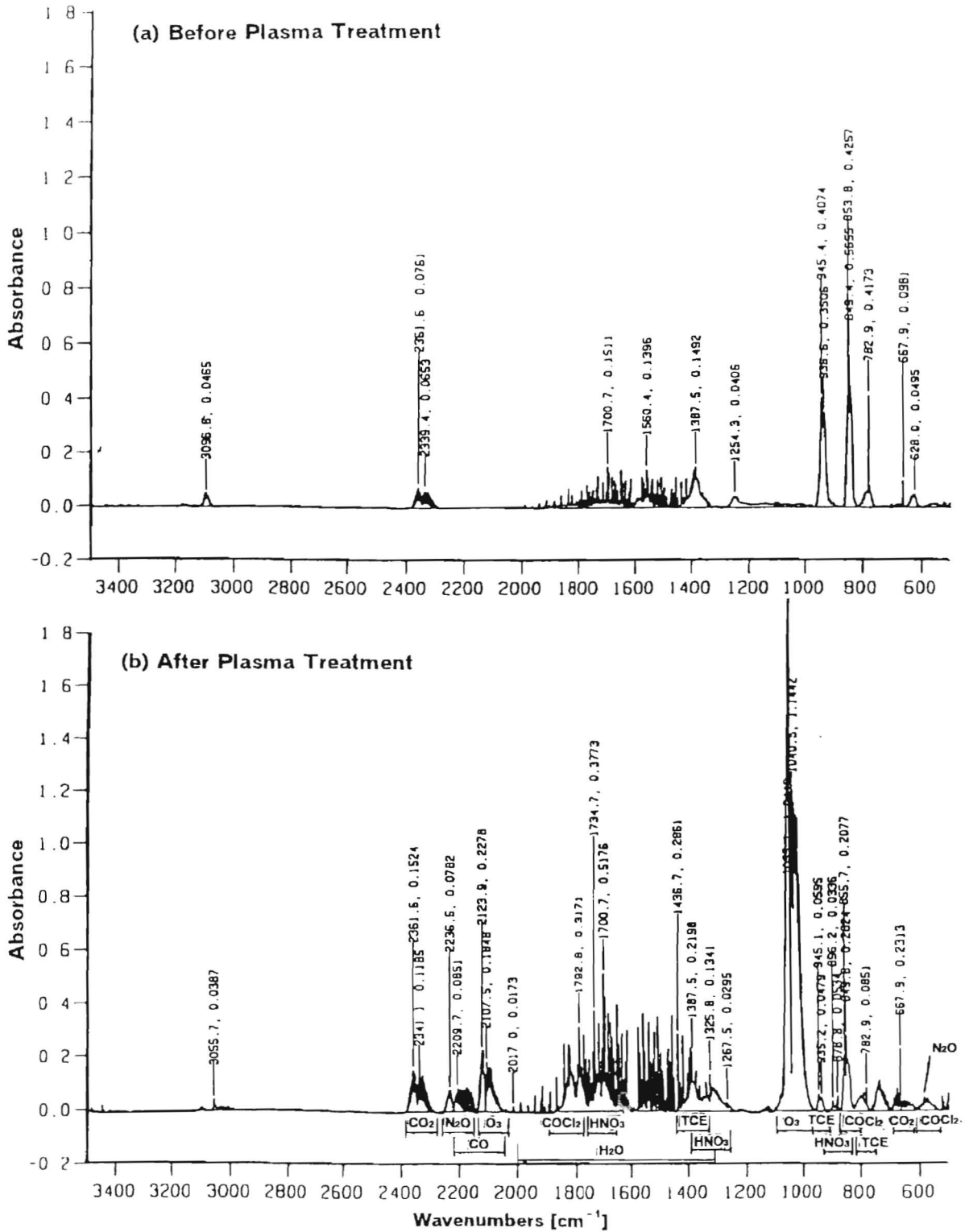


Fig. 2.3.9 TCE - 空気系へのパルスコロナ放電プラズマ処理による処理前後のガス成分のFT-IR分光分析スペクトル ((a)処理前、(b)処理後)

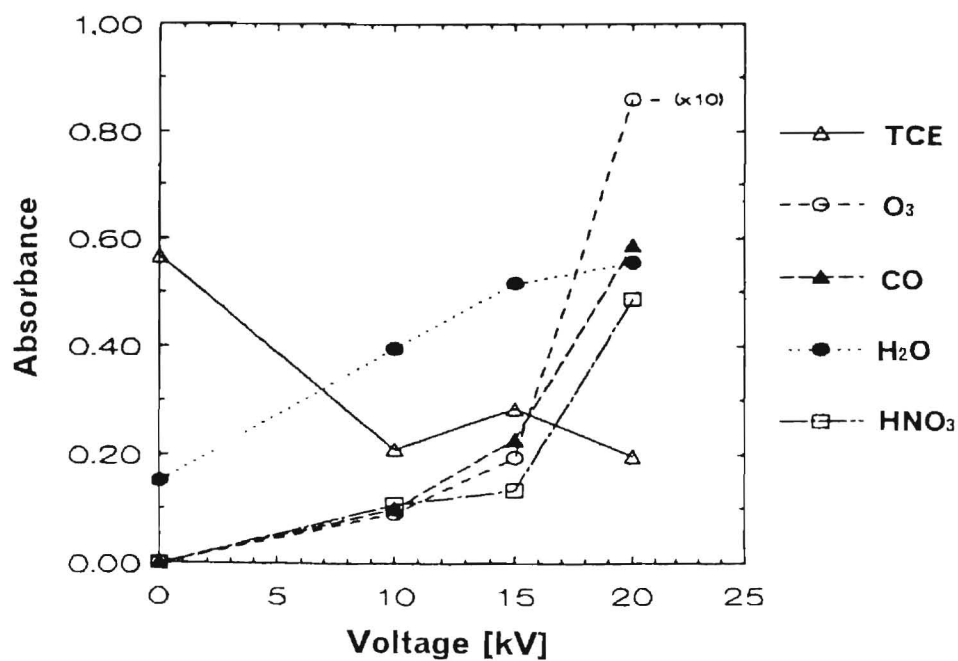
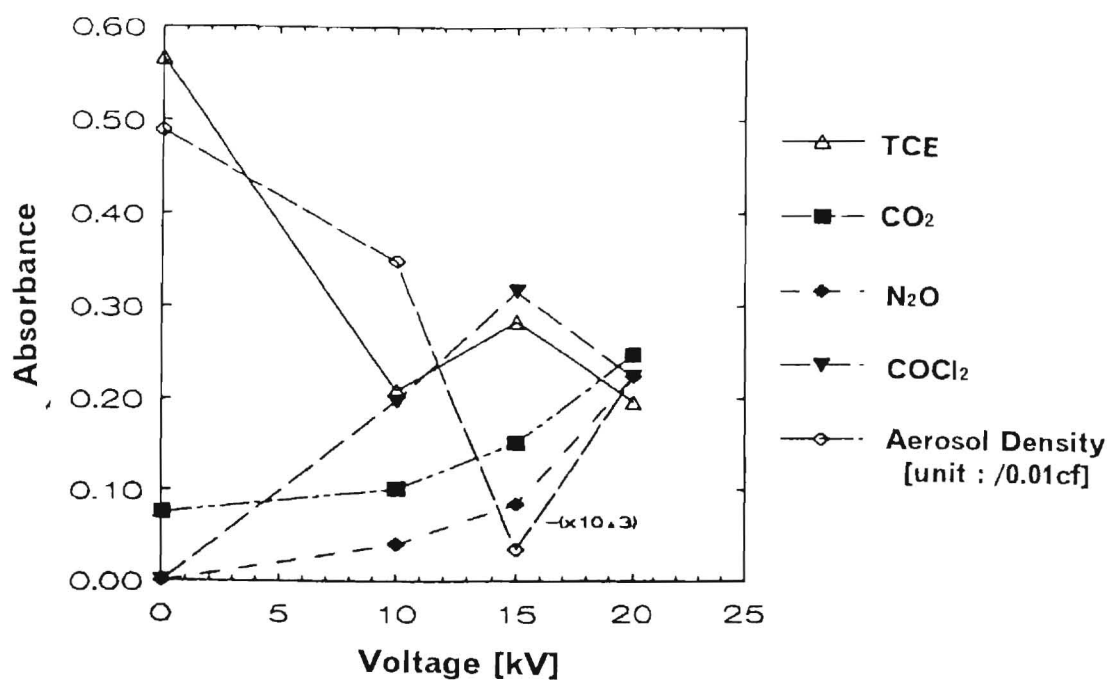


Fig. 2.3.10 キシレン-空気系へのパルスコロナ放電プラズマ処理による処理ガス成分のFT-IR分光分析スペクトル相対濃度（吸光度）および生成粒子数への印加電圧の影響

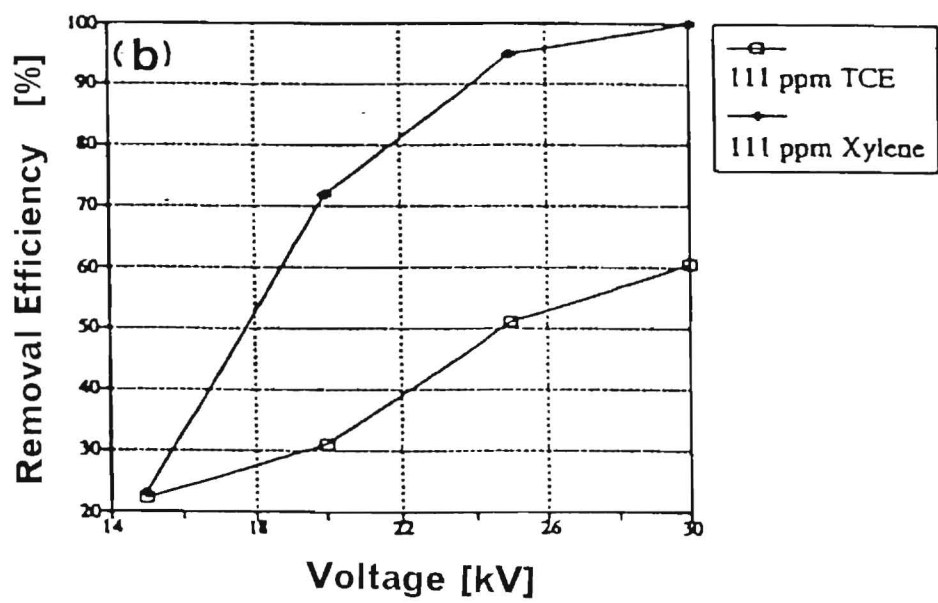
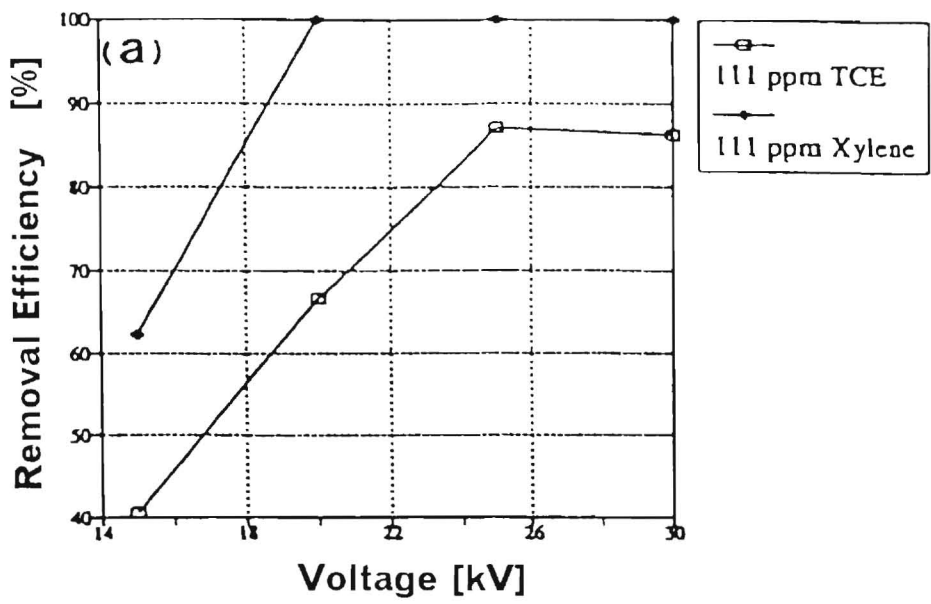


Fig. 2.3.11 キシレン-TCE-空気系へのパルスコロナ放電プラズマ処理によるキシレンおよびTCE除去率への印加電圧の影響（流量：(a)0.7L/min、(b)1.0L/min）

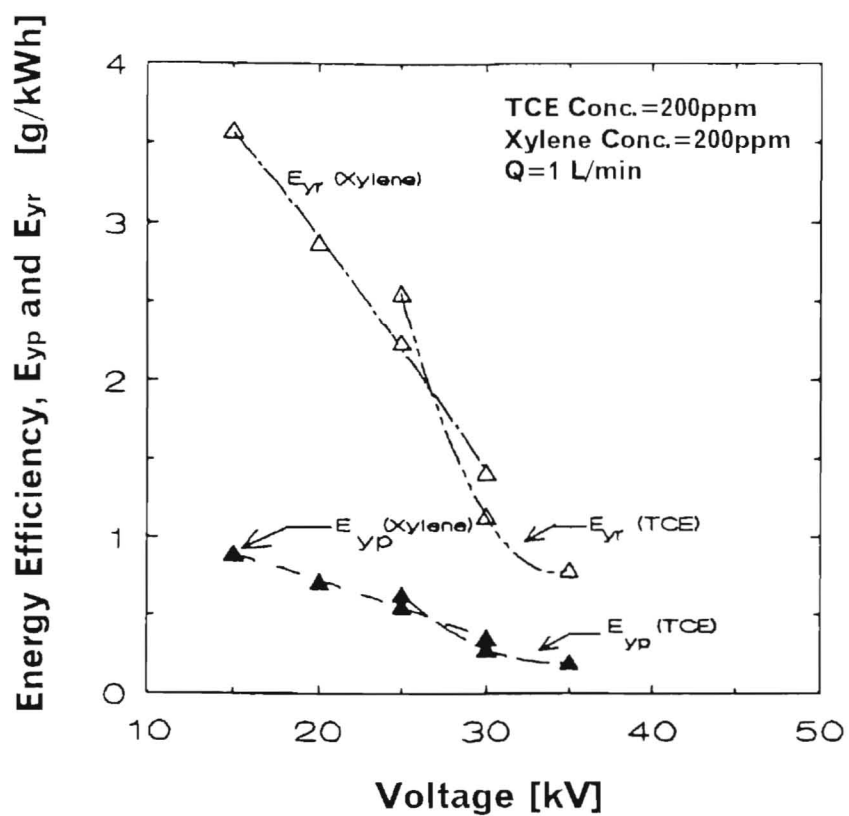


Fig. 2.3.12 パルスコロナ放電プラズマ処理によるキシレンまたはTCE除去のエネルギー効率

2. 4 強誘電体パケットベッド放電プラズマ反応器

2. 4. 1 目的

無声放電（あるいは誘電バリア放電）と同じカテゴリーに入るパケットベッドプラズマ反応器は交流電源ラインと同程度あるいは少し高い程度の低い周波数で電圧印加した強誘電ペレットを用いる。パケットベッドプラズマ反応器は、誘電板が数mmで分かれて、交流電源ラインから数kHzまでの周波数を用いているいわゆる無声放電^{2,9}とは性質を異にする。パケットベッドプラズマ技術の研究は粒子状物質の制御^{3,10}とオゾン合成の制御^{3,11}技術として開始した。VOC分解に用いられたのは1988年からであり、パケットベッド反応器およびパルスコロナ反応器を用いることでトルエン、メチレン、塩素、CFC 113の分解に成功している^{4, 12, 3,22}。これらのことから非熱平衡プラズマの利用は比較的low濃度のVOC分解に適していると期待されてきた。現在、報告されている他の適用分野にはCO₂の分解³²、NH₃と臭気の分解^{3,43}、四塩化炭素の分解^{3,5}などがある。

実験室規模のパケットベッドプラズマ反応器を製作し、VOCにはトルエン、キシレン、TCEを選び、VOC濃度は57~235 ppm、処理空気の流量は0.2~1.0 L/min（滞留時間で1.6~0.33 s）の範囲で行った。高湿度（95 %RH以上）条件での実験、および、キシレンとTCEとを混合させた実験も行った。単独種のVOCに対する、また、キシレンとTCEの混合ガスに対するパケットベッド放電プラズマによる基本的な除去性能（VOC除去率、エネルギー効率、二次生成物）を把握することを目的としている。

2. 4. 2 実験装置

パケットベッドプラズマ反応器のための実験装置フロー図はFig. 2.3.1に示したパルスコロナ放電プラズマ反応器のために用いたものと同様である。VOC濃度も同様にトルエンとキシレンについては75 Lテドラーバッグに、また、TCEに対しては50 Lテフロンサンプリングバッグに調製して用意した。加湿時は空気流をバブラー中の純水を通して、相対湿度95 %RH以上の加湿空気とした。

パケットベッド反応器の電源には60Hzのネオントランスか18 kHzのインバータートランスのいずれかを用いた。電圧、電流波形はオシロスコープ（Nicolet450）で測定した。

分析器、計測器類はパルスコロナ放電プラズマ反応器で用いたものと同じく、VOC濃度はガスクロマトグラフ（HP: HP 5890 II、検出器: FID）、O₃は紫外吸収オゾン分析器（Thermo Environmental Instruments: Model 49）、NO_xは化学発光NO_x計（Thermo Environmental Instruments, Model 42）で分析した。FT-IR分光分析器（Bio Rad Laboratories: FT S 40A）と10 m長光路ガスセル（Infrared Analysis, M4-10）を用いてガス状二次生成物を定性的に分析した。光散乱式パーティクルカウンター（リオン: KC 01B、 λ 0.3 μ m）を用いてプラズマ反応器の下流でエアロゾル粒径分布と個数濃度を測定した。

(1) パケットベッドプラズマ反応器

パケットベッドプラズマ反応器は強誘電体（高比誘電率セラミック）ペレット層を充填した管状反応器と60 Hzまたは18 kHzのAC電源とを組み合わせ用いた。Fig. 2.4.1に示

しているように、直径1~5 mmの範囲のBaTiO₃ (20 °Cの比誘電率 $\epsilon = 10,000$)を、高圧AC電源に接続した2枚の金属メッシュ電極(25 mmの間隔)により内径25.4 mmのパイレックスガラス管内に保持した。

それら高誘電体層間に外部からAC電圧が印加されると、ペレットは分極し、各ペレット接触点周りに強電界が生じ、非熱平衡部分放電となる。電子衝撃(電子温度)が極端に高い接触点の近くでは局所的に温度が高くなった。高周波インバータトランスを用いたときにこの現象は顕著であった。しかしながら、全体的な温度上昇でいうと下流ガス温度は、60 Hzを使ったときで30 °C、18 kHzトランスを使ったときで50 °Cは超えなかった。最大入力電力は60 Hzのトランスのときで450 Wで18 kHzトランスのときで230 Wであった。高周波トランスは60 Hzネオトランスに対して、印加電圧はかなり低かった(16 kVに対して4 kV)が、入力電力はかなり高かった。

(2) 電気的特性

ペレットサイズ1 mm、流量1 L/min、乾燥空気でのパックスドベッド反応器の時間平均電圧、電流、電力特性をFig. 2.4.2に図示する。オシロスコープによるAC電流波形の観測から、Fig. 2.4.3に見られるように、電流は、ナノ秒(1~10 ns)オーダーのパルス間隔でおびただしいパルスを伴った非正弦波であることがわかる。

電力は2通りの方法で見積もった。一つはFig. 2.4.3に示すように電圧と電流の直接積算である。電力はシンプソン法(ここで、オシロスコープの分解能は5nsである)を用いて電力曲線の面積を積分した。1サイクル(16.7 ms)での電圧と電流はスプレッドシートプログラムを用いて分析した。2つ目の方法は、消費電力を $V \cos(\theta)$ として計算できるように、反応器の電流曲線を正弦波と仮定した。この場合、二次電圧は通常、高電圧プローブ(Simpson Electric, max:40 kV)を通してSimpson360を用いて測定し、Hipot AC電源の読み値やパックスドベッド反応器に接続したNicoletオシロスコープと比較した。二次電流はまた、Hipot AC電源のメータを読んだ。位相の見積もりは50°から65°の範囲の測定値であった(ここでは55°を用いた)。後方で計算した消費電力(Fig. 2.4.2)は前者の直接積算法よりかなり高かった。ペレットサイズと周波数が等しい場合、今回の実験の流量範囲およびVOCの濃度範囲では消費電力はほぼ等しかった。

部分放電はAC電圧を印加すると開始し、1サイクルで見るとピークに達した直後に現れなくなる(Fig. 2.4.3)。部分放電が消失するのは空間電荷効果が原因として考えられる。この部分放電は電子温度が非常に高く、これにより化学反応を開始させるラジカル、励起原子や励起分子種が発生する。

2.4.3 結果と考察

(1) トルエン除去

平均径が1、3、5 mmと3通りのペレットをそれぞれ充填した場合について、低濃度(57 ppm)と高濃度(229-235 ppm)の初期トルエン濃度に対する除去率の印加電圧による変化について測定した。流量(Q)は0.8 L/minとした。このとき、空隙率0.38の実測値に基づいた滞留時間は0.41 sであった。また、流量が0.2 L/min(滞留時間が1.64 s)についても電圧への依存性について測定した。さらに、流量1.0 L/minの条件下で、NO_xとO₃の生

成濃度を測定した。

実験の初めに、電源オフのときにガスを流通させて、バッグ中、反応器入口および出口でトルエン濃度を測定した。3カ所での濃度はほとんど差がなく、バッグや管や反応器でのトルエンの損失はないことが確認できた。

Fig. 2.4.4に流量 (Q) が 0.8 L/min のときのトルエン除去率の電圧依存性を示す。ペレット充填層の空隙率の実測が 0.38 であることから滞留時間では 0.41 s となる。Fig. 2.4.2と Fig. 2.4.4から電力換算のトルエン除去率が計算可能となる。異なるペレットサイズと初期トルエン濃度 (C_0) についてプロットしている。ペレット径が大きくなるに従い、コロナ開始電圧は低くなっており、反対に、ペレット径が小さくなるに従い、スパーク電圧は上昇している。印加電圧がコロナ開始電圧以上になって分解が始まり、除去率はAC電圧の増加に応じて上昇する。最小のペレット径で、印加電圧 14 kV のとき、 100% 除去率（あるいは、GCのピークなし=残存濃度が 1 ppm 以下）が得られた。ここでの電圧の読みはRMS値である。

位相を 55° と仮定したとき、比エネルギー効率（投入電力を流量で除したもの）は 330 J/L であった。最小径のペレット（直径 1 mm ）を用いると、より高い電圧（ 18 kV ）において電流値は低く得られた。これは低い電力のままより高い除去率が得られるということを示している。このことはプラズマ領域がより効率よく広がっていることに起因していると考えられ、実際に高性能カメラによる撮影画像によって確認されている。さらに、試験をしたいずれのサイズのペレットについても、低濃度（ $57\text{--}60 \text{ ppm}$ ）のときの方が、高濃度（ $229\text{--}235 \text{ ppm}$ ）のときより高い除去率が得られた。

流量が 0.2 L/min （あるいは滞留時間が 1.64 s ）のときのトルエン除去率を Fig. 2.4.5に示す。小粒径のペレットでは、運転電圧が低いときでも、ほとんど 100% の除去が得られた。ペレットサイズが小さいほど、そして濃度が低いほど、除去率は高いという傾向が示された。Fig. 2.4.4と Fig. 2.4.5から、明らかに流量が除去率に大きく影響している。炭素のマスマランスから報告されているように^{4, 12, 32}、トルエンの分解物はほとんどが CO_2 、 H_2O と CO であり、また、一部は目視確認によりペレット表面に付着した少量の黄色あるいは茶色のタール状物質として生成されている。また、この実験から、放電によるエアロゾル粒子生成が確認された³⁹。 1 mm ペレットが低電圧で最大除去率を得たので、これ以降は 3 mm と 5 mm のペレットを使った実験は省略した。

Fig. 2.4.6に、反応器通過乾燥空気流量が 1.0 L/min のときの、 O_3 、 NO 、 NO_2 の濃度を示す。 O_3 濃度は印加電圧が増加するに従い増加し、 6 kV で最大濃度 (530 ppb) に達する。そこで、 O_3 濃度は急に減少した後、電圧とともにゆっくり増加する。 O_3 濃度が低いのは、電子衝突が極端に生じているペレット接触点付近での局所的加熱が原因であろう。 NO_2 濃度は電圧とともにゆっくり増加し、 O_3 濃度が急激に低下する 8 kV で増加し始める。一方、 NO 濃度は NO_2 濃度に比例して 15.4 kV で 20 ppm 以下に収まっている。 O_3 生成の運転条件と NO_2 生成の運転条件のモードが存在することを示唆している。 O_3 と NO_2 の濃度はVOC濃度、流量、水分量の増加とともに減少する。本反応器では電力を調整することで二次生成物を調整できる可能性が示唆された。

(2) キシレン除去

流量 $Q = 0.3, 0.7, 1.0$ L/minのときの $C_0 = 200$ ppm(190-197 ppm)に対するキシレン除去率の印加電圧との関係を測定した。また、流量0.7 L/minにおいては、水分を添加した実験(相対湿度95 %RH以上)を行った。

前述の通り、測定前にバッグの中、反応器の入口、出口でキシレン濃度を測定した。これらの場所でのキシレン濃度は変化なく、バッグや管や $BaTiO_3$ での吸着がほとんどなかったことが確認できた。

Fig. 2.4.7に、 $Q = 0.7$ L/minのときの $C_0 = 200$ ppm(190-197 ppm)に対するキシレン除去率の電圧依存性を示している。対応する滞留時間は0.49 sであった。キシレン除去は印加電圧がコロナ開始電圧以上となって開始する。除去率はAC電圧の増加とともに上昇する。印加AC電圧16.4 kVのとき90 %の除去率が得られた。水分の添加により約10 %除去率が減少した。同様な傾向はトルエンや塩化メチレンについて報告されている^{4, 12, 13}。

Fig. 2.4.8に、3段階の印加電圧(V_p)について、流量を変化させて得た除去率をプロットした。Fig. 2.4.8から、流量と印加電圧は除去率への影響が大きいことがわかる。流量0.3 L/min(対応する滞留時間で1.09 s)で $V_p = 16.4$ kVのとき、除去率100 %が得られた。流量の増加にともない除去率は減少した。

Fig. 2.4.9aとFig. 2.4.9bに、パックドベッドプラズマ反応器によるキシレン処理のときの放電前後の代表的なFT-IR分光スペクトルを示す。放電反応器の上流ではキシレン、 H_2O 、 CO_2 のみが観測されている(Fig. 2.4.9a)。しかしながら、 $V_p = 12$ kVのとき下流では、未反応のキシレンとともに微量の N_2O 、HCN、 NO_2 が観測されている(Fig. 2.4.9b)。キシレンのほとんどは CO_2 、CO、 H_2O とエアロゾルに変換した。パックドベッド反応器では検出できるほどのオゾンが観測されていない。また、10 kVから14 kVの印加電圧範囲では他の二次生成物は検出されなかった。

(3) TCE除去

流量 $Q = 0.3, 0.7, 1.0$ L/minのときの $C_0 = 200$ ppm(195-198 ppm)に対するTCE除去率の電圧依存性を測定した。また、流量0.7 L/minにおいては、水分を添加した実験(相対湿度95 %以上)を行った。さらに、流量0.7、1.0 L/min時において電源に18 kHzのインバータトランスを用いた場合の除去率を測定した。

TCE濃度は一連の測定の前にバッグの中と反応器の前後で測定し、これらの結果からバッグや管や $BaTiO_3$ での吸収はないことを確認した。 $Q = 0.7$ L/minで $C_0 = 200$ ppm(195-198 ppm)での、水分を含んだ場合と含んでいない場合のTCE除去率の電圧依存性をFig. 2.4.10に示す。除去率は幾分低いですが、キシレンの除去と同様の傾向が観測された。

水分を添加した場合、TCE除去は3-10 %増加した。これは他のVOCに対する前の実験^{4, 12, 13, 21}とは傾向が異なる。TCE除去で生じていると思われる反応機構は励起酸素分子がエチレン基と反応し、塩素ラジカルが直ちにOHと反応したHClの形成ではないかと考えられる。

Fig. 2.4.11に、 V_p を12.0、14.0と16.4 kVの間で変化させたときの $C_0 = 200$ ppm(195-198 ppm)に対するTCE除去率の流量依存性を示した。ガス流量が低いときに高除去率が得られた。

高周波数トランス(18 kHz)を用いたときの $Q = 0.7$ と1.0 L/minでの200 ppm TCEの除去

率の電圧依存をFig. 2.4.12に示した。運転電圧が最大でないときでも、20 min運転後には反応器表面温度は100 °C以下ではあるが非常に高くなった。このことはラジカルや励起物質に加えて、一部の分解は温度の影響を受けていることを示している。

Fig. 2.4.13に示すように、VOCを含んだ場合と含んでいない場合について、印加電圧に関して、パackedベッドプラズマ反応器の下流でのエアロゾル粒子濃度を測定した。ここで $Q = 0.7 \text{ L/min}$ で $C = 200 \text{ ppm}$ とした。結果から、 $0.3 \mu\text{m}$ から $5 \mu\text{m}$ の粒径範囲のエアロゾル粒子がパackedベッド材料のスputtering、 NO_x - H_2O プラズマ反応^{2b)}及びキシレンやTCEの放電分解二次生成物により生成していることがわかる。Fig. 2.4.13からはまた、エアロゾル粒子の発生は12 kV以上で大きく増加していることが示される。この急激な粒子の増加はイオン誘起エアロゾル形成^{2b)}あるいはスputtering物質による不均一相核生成に起因しているのかも知れない。TCEでの粒子生成はキシレンに対しての場合よりやや少ない。

$V_p = 12 \text{ kV}$ 、 $Q = 0.7 \text{ L/min}$ 、 $C = 200 \text{ ppm}$ での、パackedベッドプラズマ反応器前後でのFT-IR分析スペクトルをFig. 2.4.14aとFig. 2.4.14bに示す。 HNO_3 、 N_2O 、 CO_2 、 O_3 、 H_2O 、 CO と COCl_2 の微量二次生成物が観測された。キシレンとは異なり、TCEは CO_2 と CO に変換するだけでなく、微量の COCl_2 を生成している。FT-IRでは測定できていないが塩化物として Cl_2 が形成しているようである。プラズマ誘起のTCE分解二次生成物の組成は印加電圧 $V_p = 10 \text{ kV}$ から 14 kV の範囲では変化はなかった。

Fig. 2.4.15に $V_p = 12 \text{ kV}$ 、 $Q = 0.7 \text{ L/min}$ で実験した空気のFT-IR分析スペクトルを示す。Fig. 2.4.9bとFig. 2.4.14bからこのデータを差し引くことで、それぞれキシレンとTCEのプラズマ誘起二次生成物が得られる。オゾン濃度は一般的に1 ppmより低く、この低オゾン濃度は特にペレット接触点付近のガス温度が高いことに起因しているのであろう。 NO_x 、 O_3 や微量 COCl_2 などの二次生成物は活性炭フィルタにより効果的に除去される(13)。

(4) 混合ガス除去

流量を 0.7 L/min とし、初期キシレン濃度111 ppm、初期TCE濃度111 ppmを含んだ混合ガスを対象とした。印加電圧は12、14、16 kVとした。

Fig. 2.4.16に混合ガス(111 ppmキシレンと111 ppmTCE)中のキシレンとTCEの除去率を示す。流量は 0.7 L/min に維持した。TCE除去率は単体での除去と比較して減少している。一方で、キシレンの除去率は向上していることが観測された。ほとんどのラジカルあるいは励起物質は分解しやすいキシレンと反応し、より分解しにくいTCEとはあまりラジカルが反応しないようである。混合ガスに対する促進、あるいは減少の程度はそれぞれの化合物の電子衝突断面積やイオン化ポテンシャル(キシレンで 8.56 eV 、TCEで 9.45 eV)に関係しているようである。即ち、電子衝突による分解の小さい(あるいは、高電子衝突断面積な)ほど、そしてイオン化ポテンシャルが低いほど、分解除去が期待される。

(5) VOC除去のエネルギー効率

パackedベッド反応器によるVOC除去のエネルギー効率は投入電力量 1 kWh で除去するVOCの重量(g kWh)で定義し計算される。各VOCの比エネルギー密度(投入電力を流

量で除したもの、J/L)をTable 4.5 1に示した。この実験では、VOC濃度は57-235 ppmの範囲で、電力は $V \cos(\theta)$ で算出した。濃度の増加と電力の減少によりエネルギー効率は大きく増加する。実測データに基づいた最大エネルギー効率をTable 2.4 1に示した。実際のプロセスの最適化設計には適切なスケールアップ技法とともにこれらのパラメータを把握することが必要となってくる。

Table 2.4.1 VOCに対するエネルギー効率と比エネルギー密度

| Type of VOCs (57-235 ppm) | Energy Efficiency (g/kWh) | | Specific Energy Density at 14 kV(J/l) |
|------------------------------|---------------------------|---------|--|
| | at 14 kV | Range | |
| Toluene | 9.14 | 3.5-26 | 0.092 |
| o Xylene | 4.16 | 2.1-5.6 | 0.105 |
| TCE | 4.28 | 2.1-5.4 | 0.105 |

2. 4. 4 まとめ

実験室スケールの大気圧パackedベッドプラズマ反応器のVOC除去特性について実験的に研究した結果、次の知見が得られた。

- (1) 滞留時間1.1 s以下で、230 ppmのトルエン及び200 ppmのキシレンに対して100 %の除去率が達成された。
- (2) TCE除去率はキシレンよりやや低いですが、同じ実験条件で200 ppm TCEに対して98 %の除去が達せられた。
- (3) 小粒径のペレットの方が、また、VOC濃度が低い方が高い除去率が得られた。
- (4) 水分を添加した場合、230 ppmのトルエンと200 ppmのキシレンの除去率は約10 %低トしたが、200 ppmのTCEの除去率は約3-10 %上昇した。
- (5) 111 ppmのキシレンと111 ppmのTCEを混合ガスとして導入した場合、単体化合物のガス除去と比較して、キシレンの除去は向上したが、TCE除去は低下した。

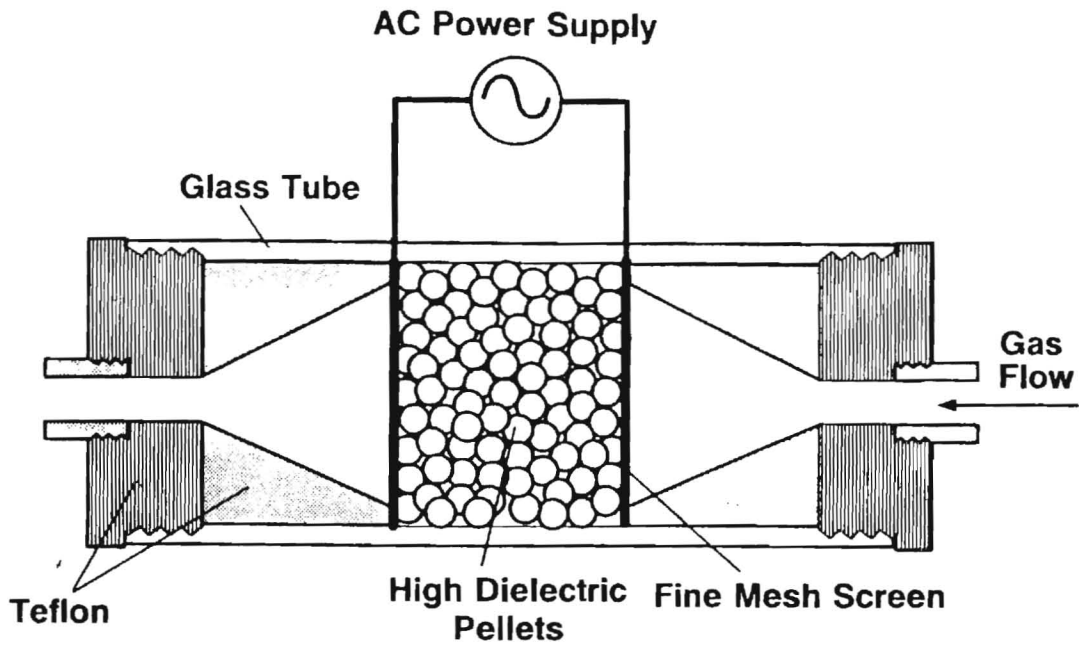


Fig. 2.4.1 パックドベッドコロナ放電プラズマ反応器

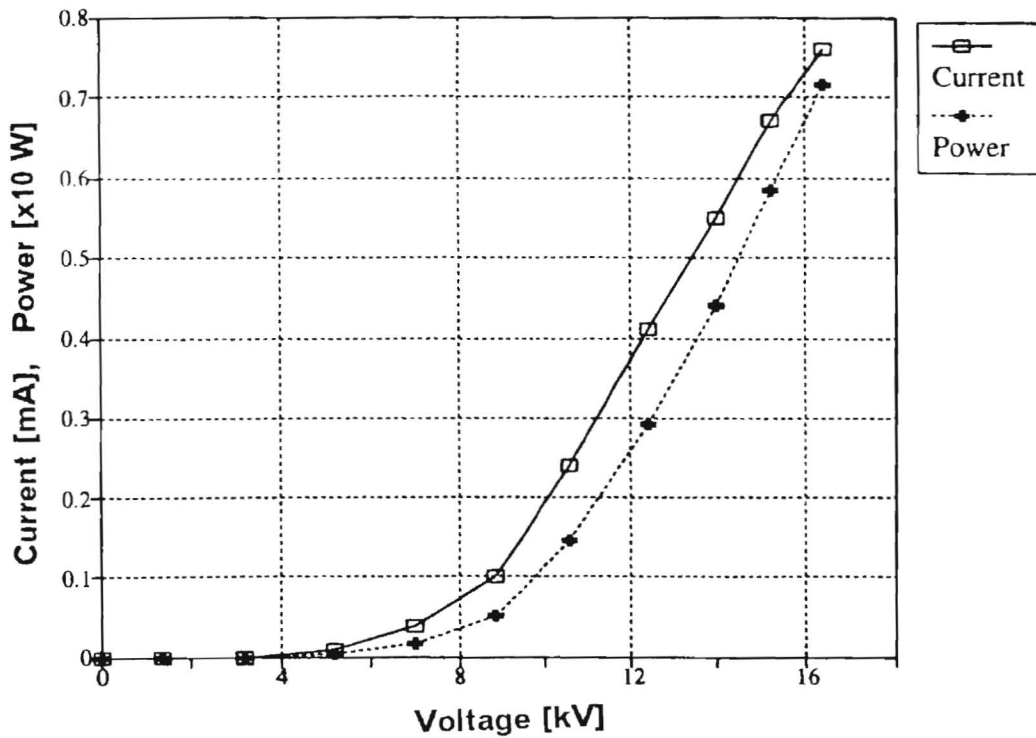


Fig. 2.4.2 パックドベッドコロナ放電プラズマ反応器の電圧-電流、電力特性

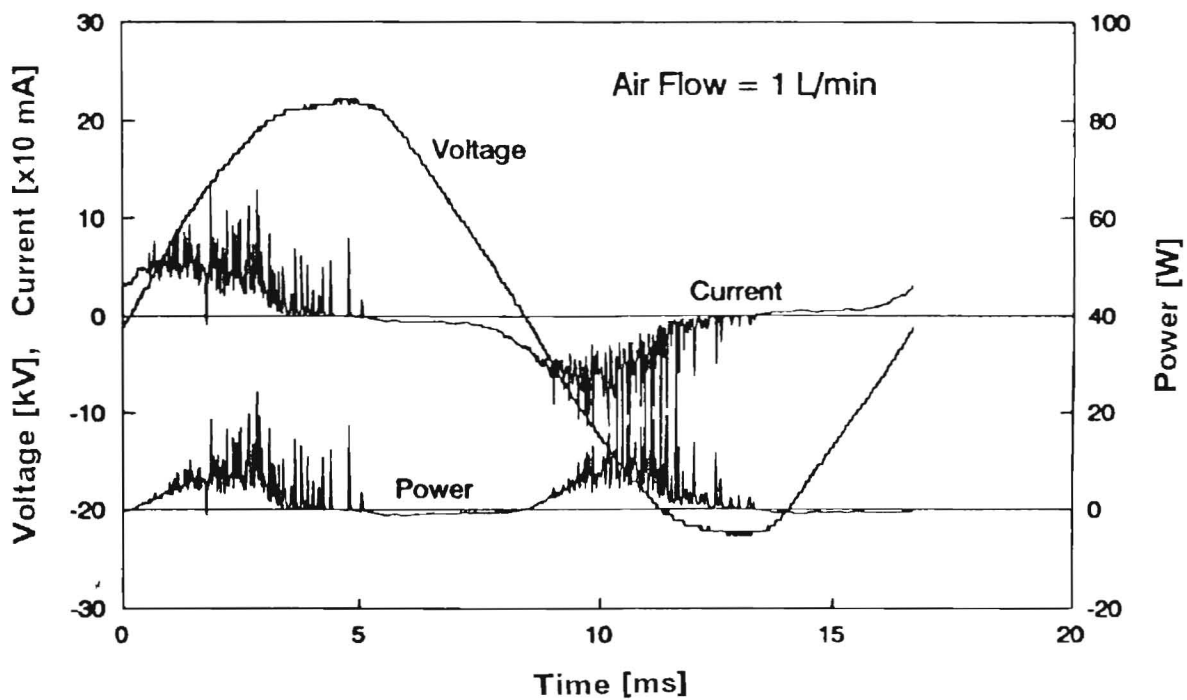


Fig. 2.4.3 パックドベッドコロナ放電プラズマ反応器の電圧波形

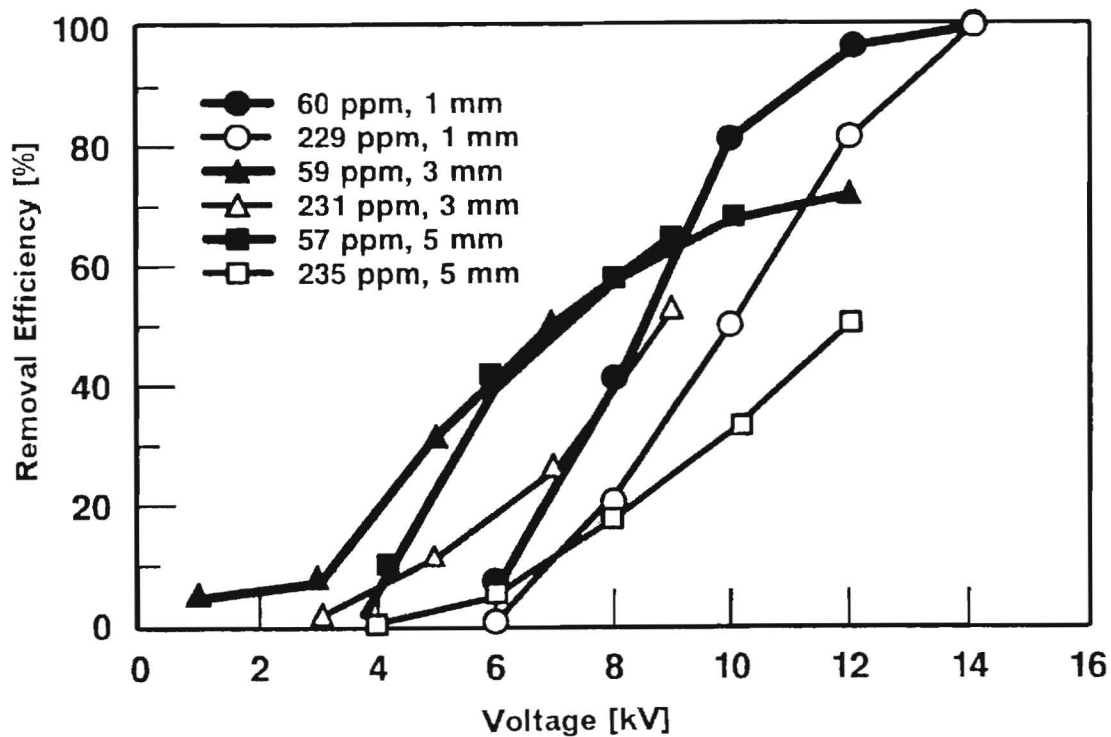


Fig. 2.4.4 トルエン-空気系へのパックドベッドコロナ放電プラズマ処理によるトルエン除去率への印加電圧の影響 (流量: 0.8L/min)

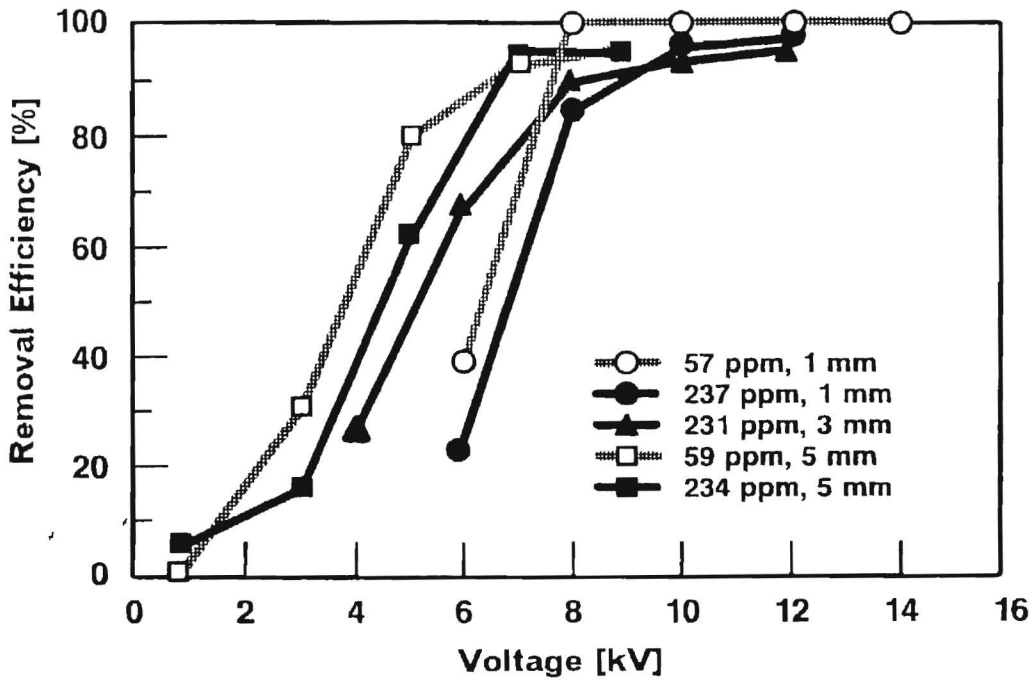


Fig. 2.4.5 トルエン-空気系へのパックドベッドコロナ放電プラズマ処理によるトルエン除去率への印加電圧の影響 (流量: 0.2L/min)

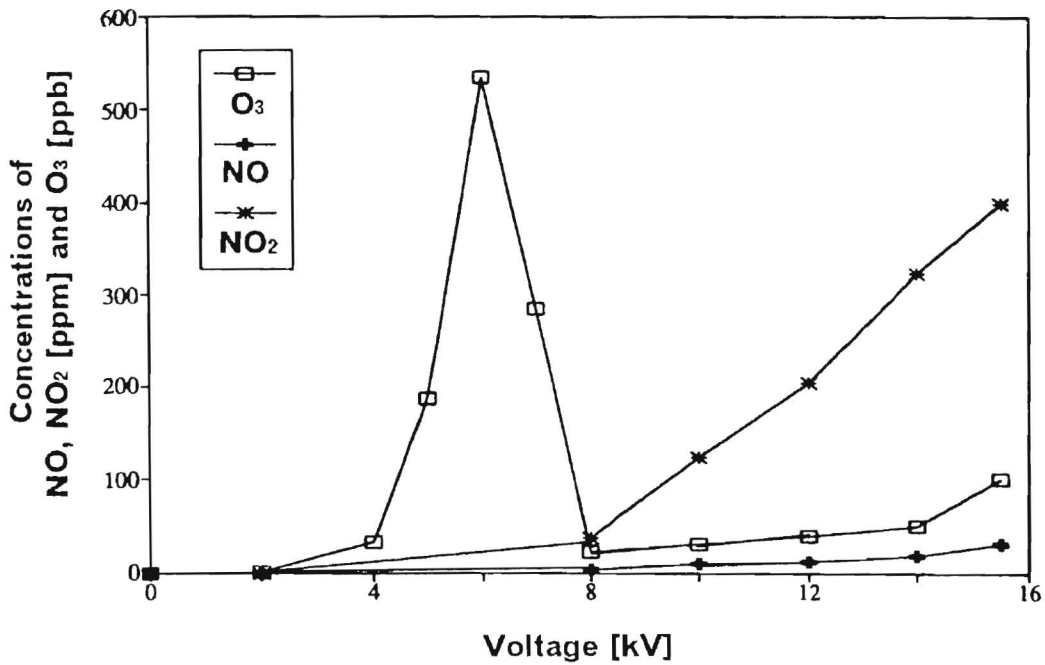


Fig. 2.4.6 パックドベッドコロナ放電プラズマ処理による生成O₃、NO_x濃度

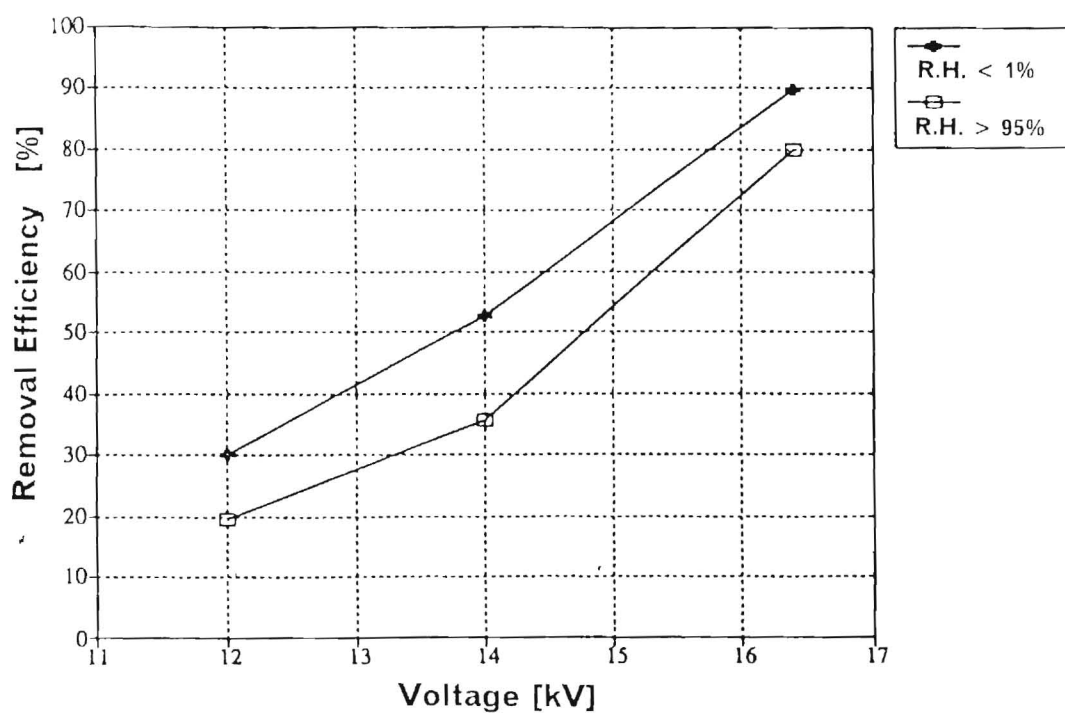


Fig. 2.4.7 キシレン-空気系へのパックドベッドコロナ放電プラズマ処理によるキシレン除去率への印加電圧の影響 (流量: 0.7L/min)

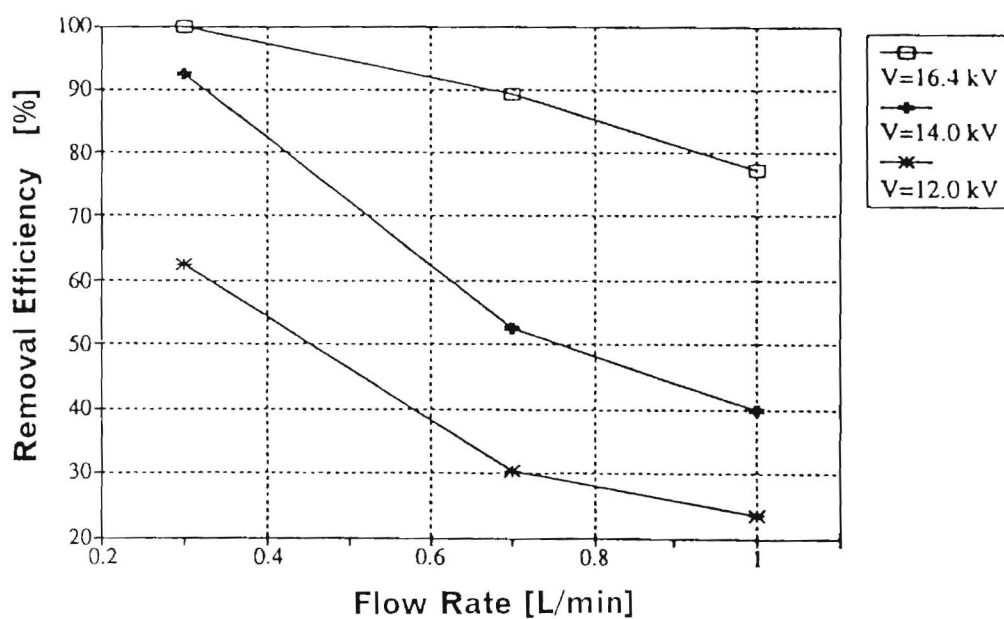


Fig. 2.4.8 キシレン-空気系へのパックドベッドコロナ放電プラズマ処理によるキシレン除去率への流量の影響

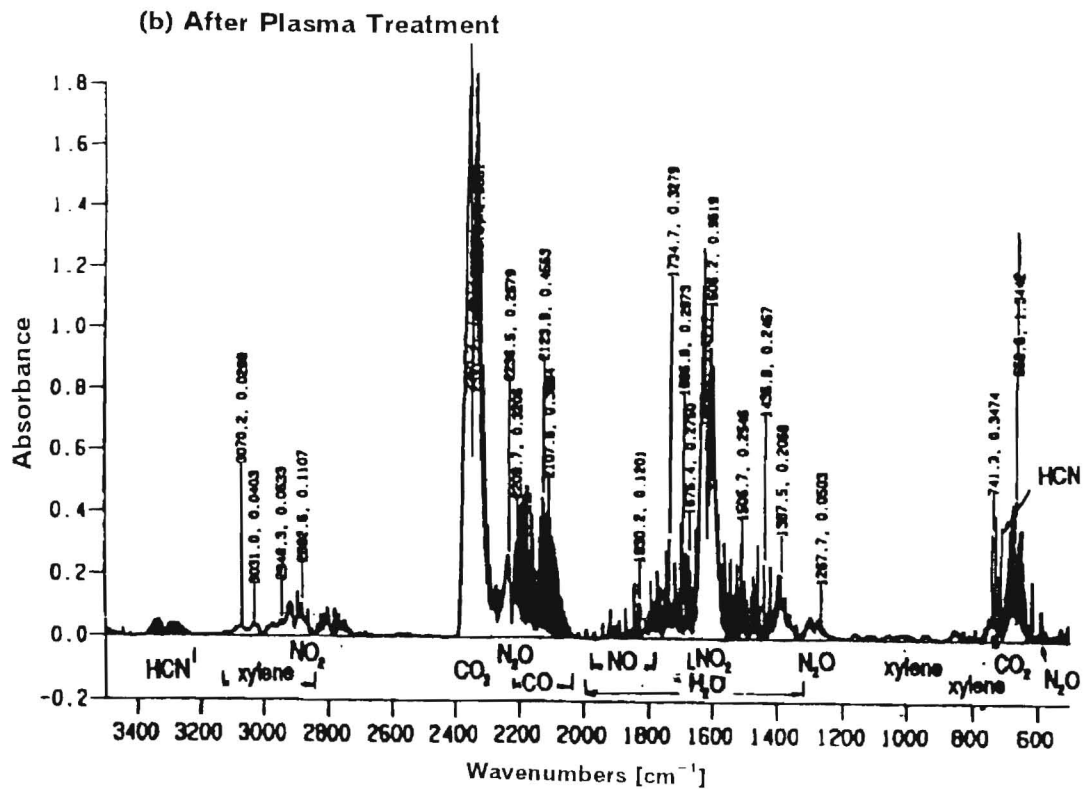
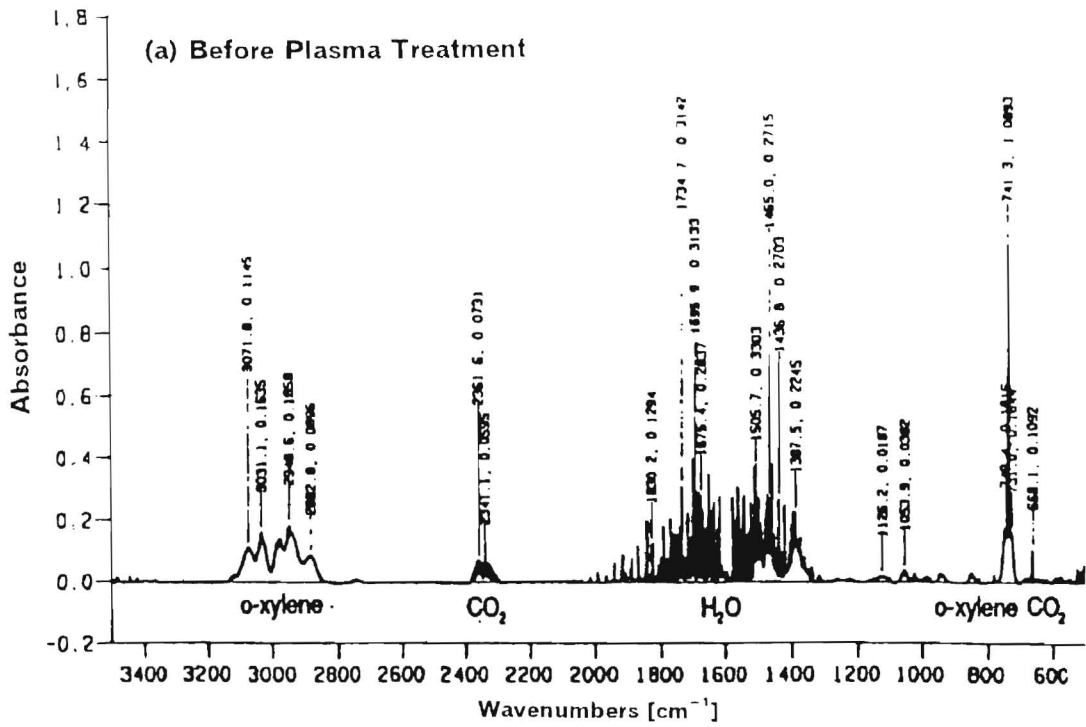


Fig. 2.4.9 キシレン-空気系へのパックドベッドコロナ放電プラズマ処理による処理前後のガス成分のFT-IR分光分析スペクトル ((a)処理前、(b)処理後)

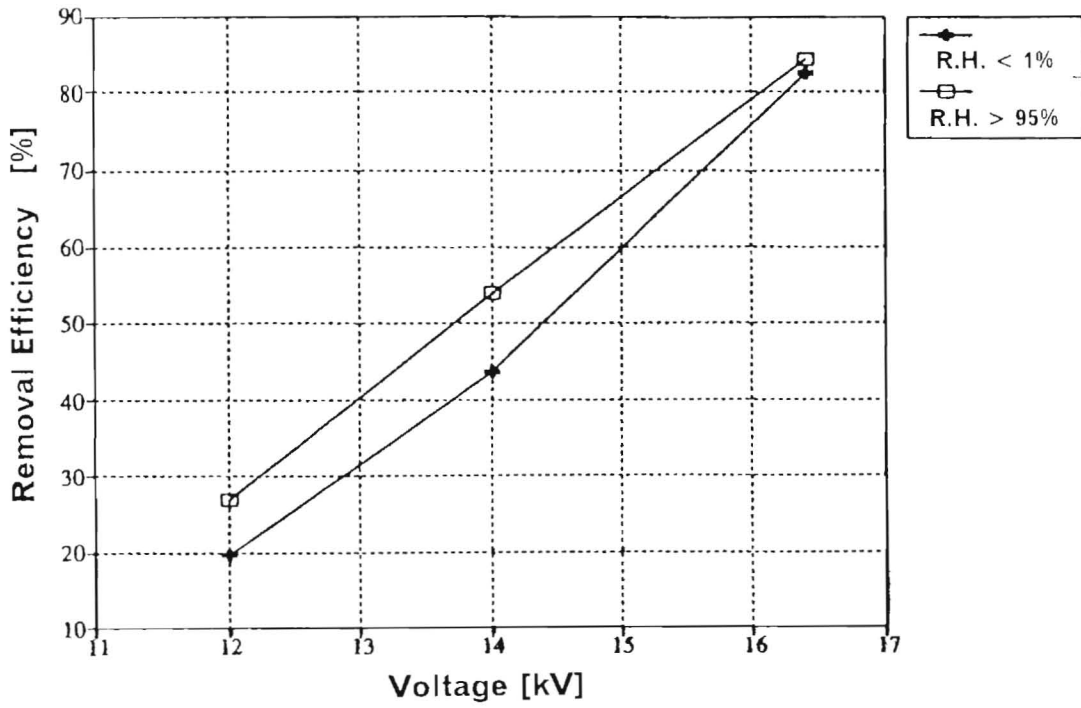


Fig. 2.4.10 T C E - 空気系へのパックドベッドコロナ放電プラズマ処理による T C E 除去率への印加電圧の影響 (流量 : 0.7L/min)

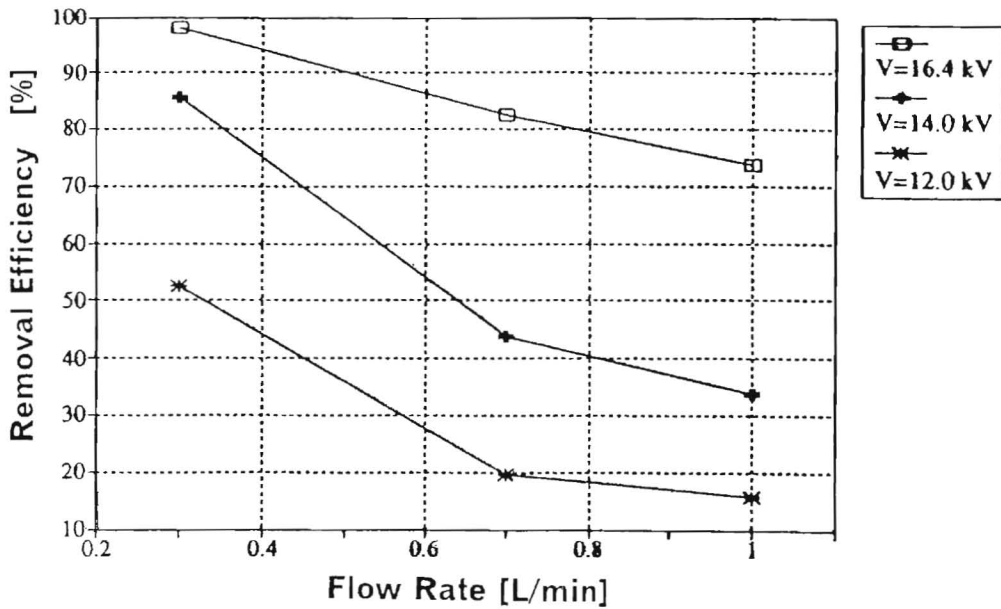


Fig. 2.4.11 T C E - 空気系へのパックドベッドコロナ放電プラズマ処理による T C E 除去率への流量の影響

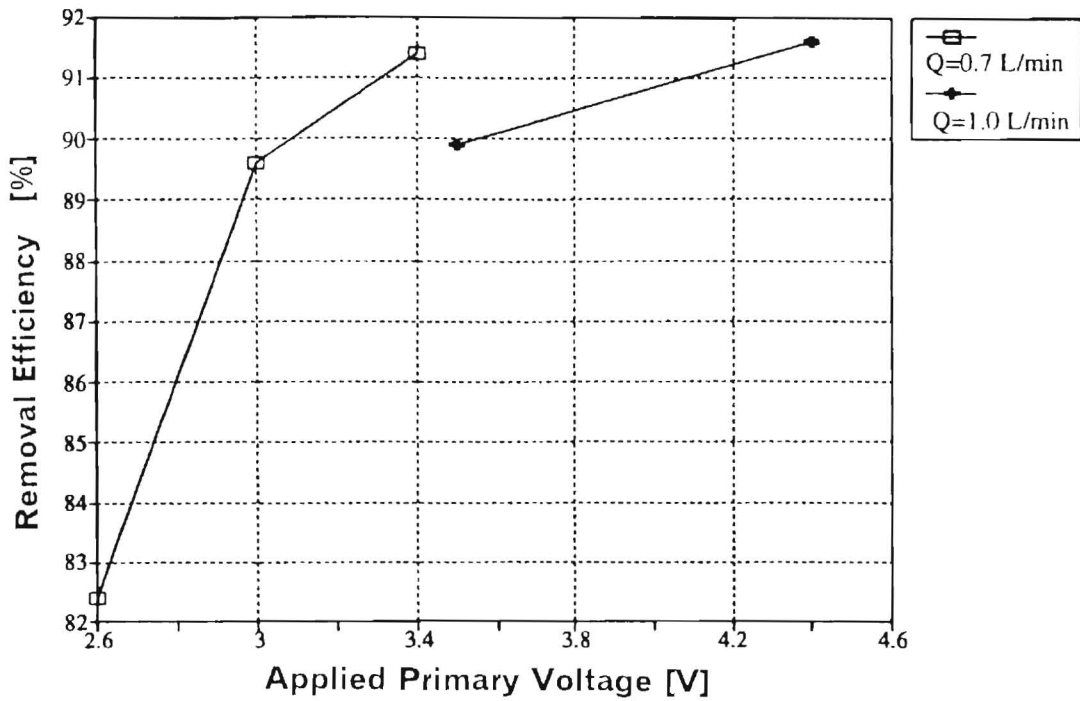


Fig. 2.4.12 T C E - 空気系へのインバータトランスを用いたパッドベッドコロナ放電プラズマ処理による T C E 除去率への印加電圧の影響

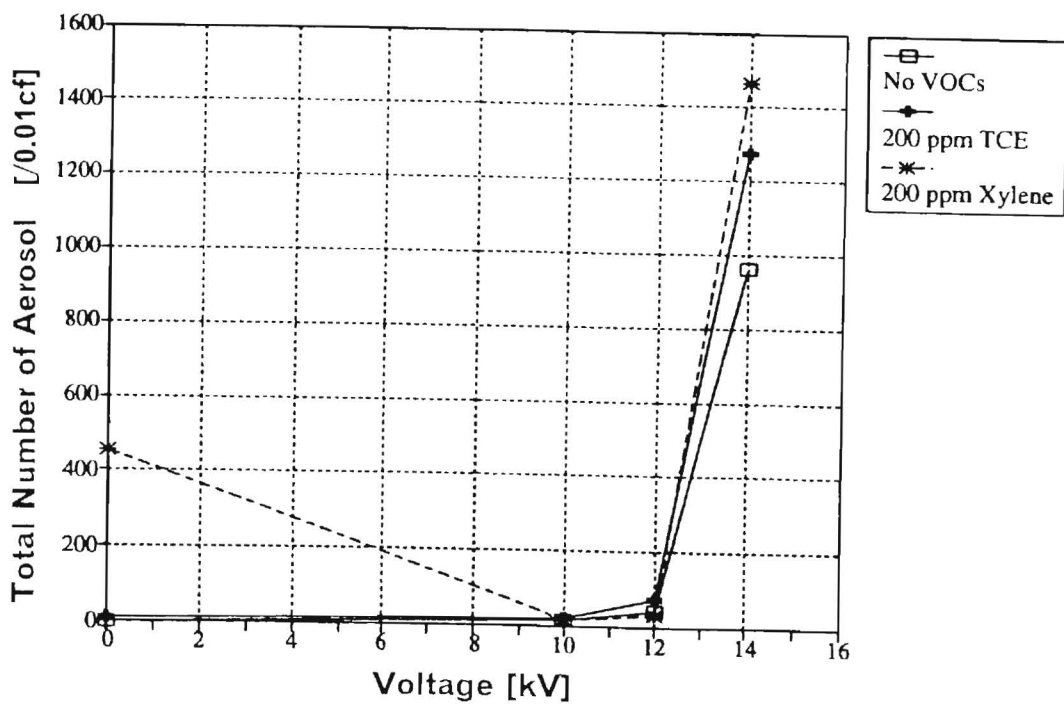


Fig. 2.4.13 T C E - 空気系へのパッドベッドコロナ放電プラズマ処理による生成粒子粒径分布への印加電圧の影響

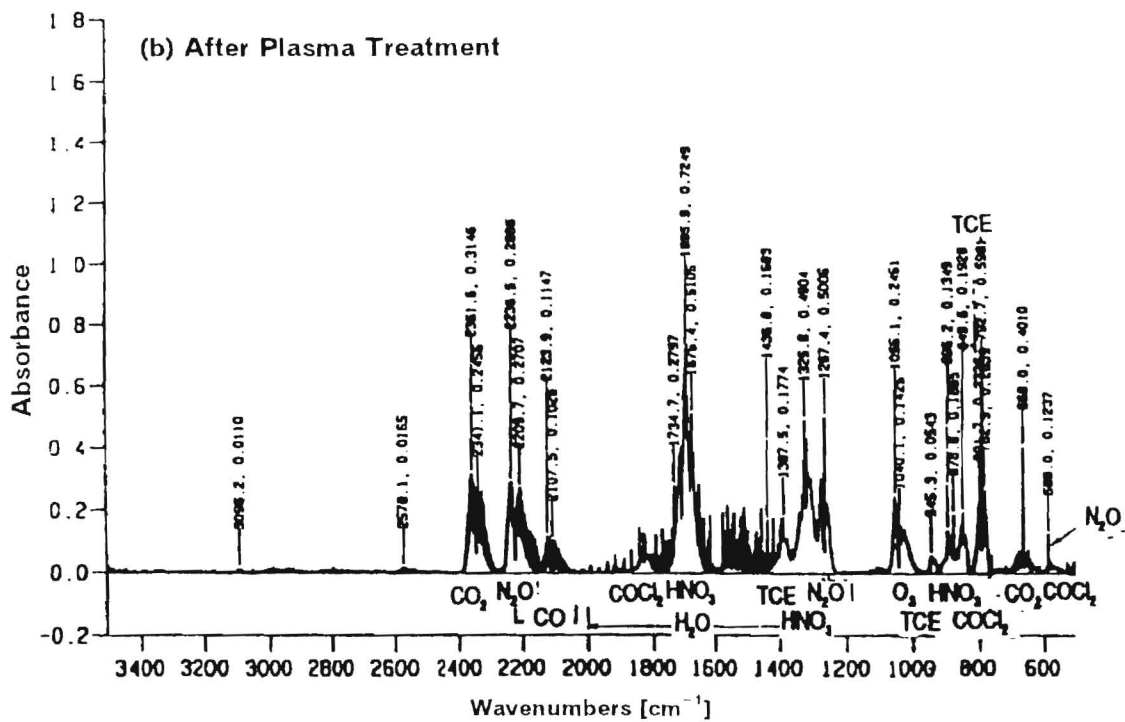
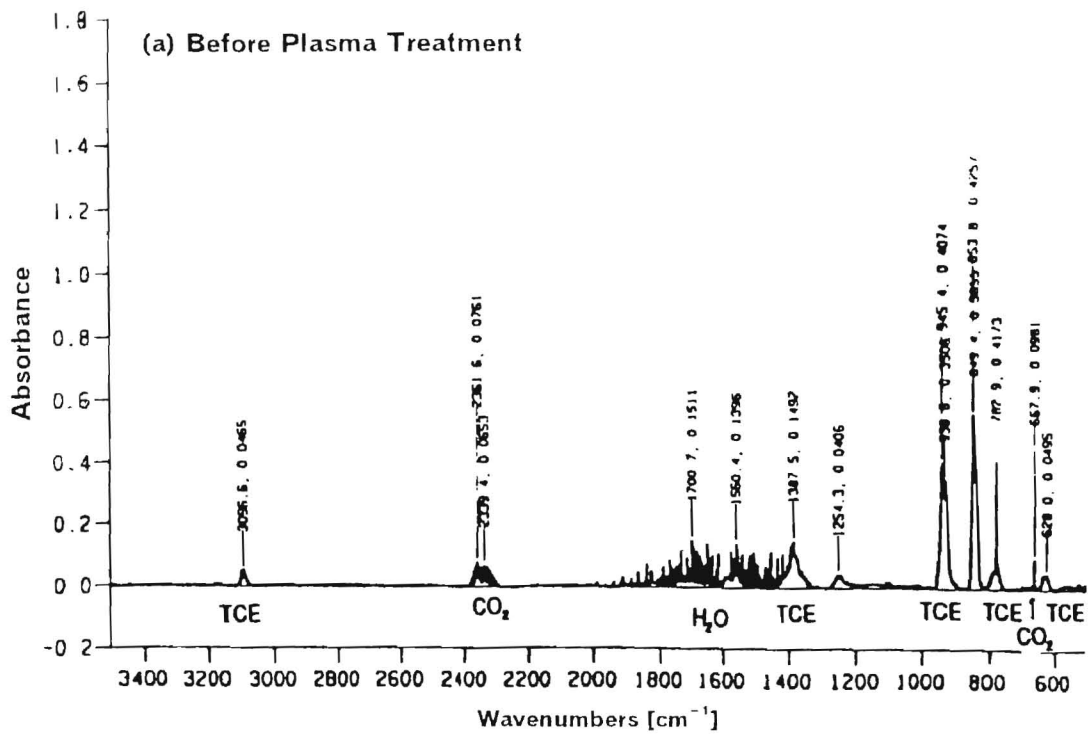


Fig. 2.4.14 TCE-空気系へのパックドベッドコロナ放電プラズマ処理による処理前後のガス成分のFT-IR分光分析スペクトル ((a) 処理前、(b)処理後)

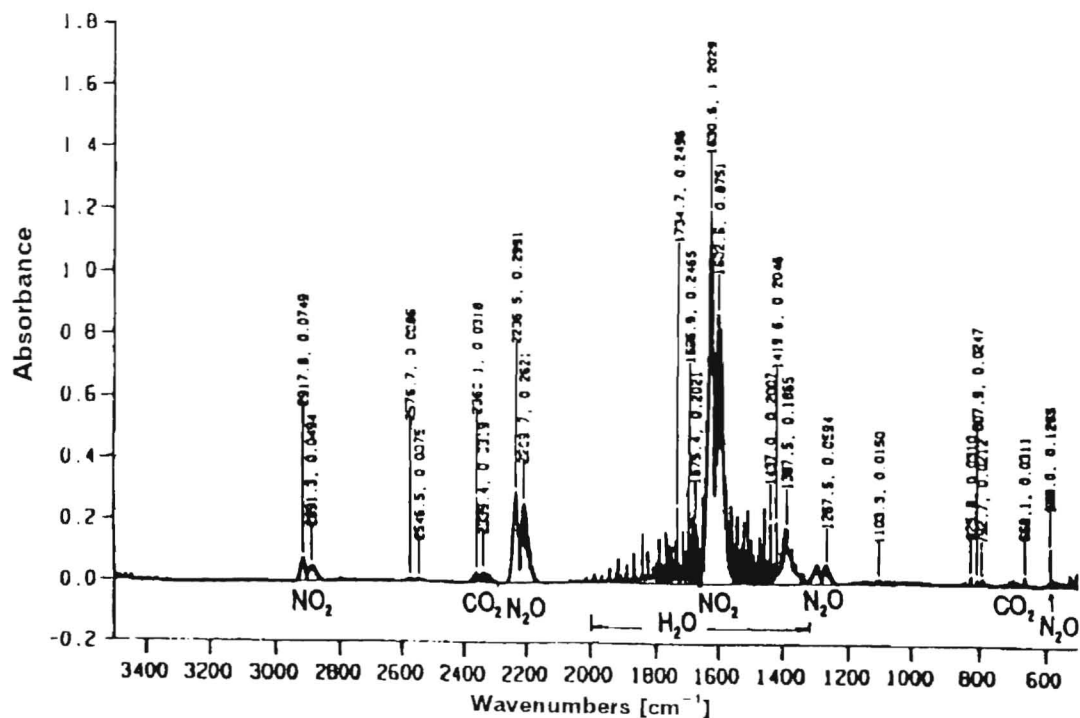


Fig. 2. 4. 15 空気へのパックドベッドコロナ放電プラズマ処理によるガス成分のF T - I R分光分析スペクトル

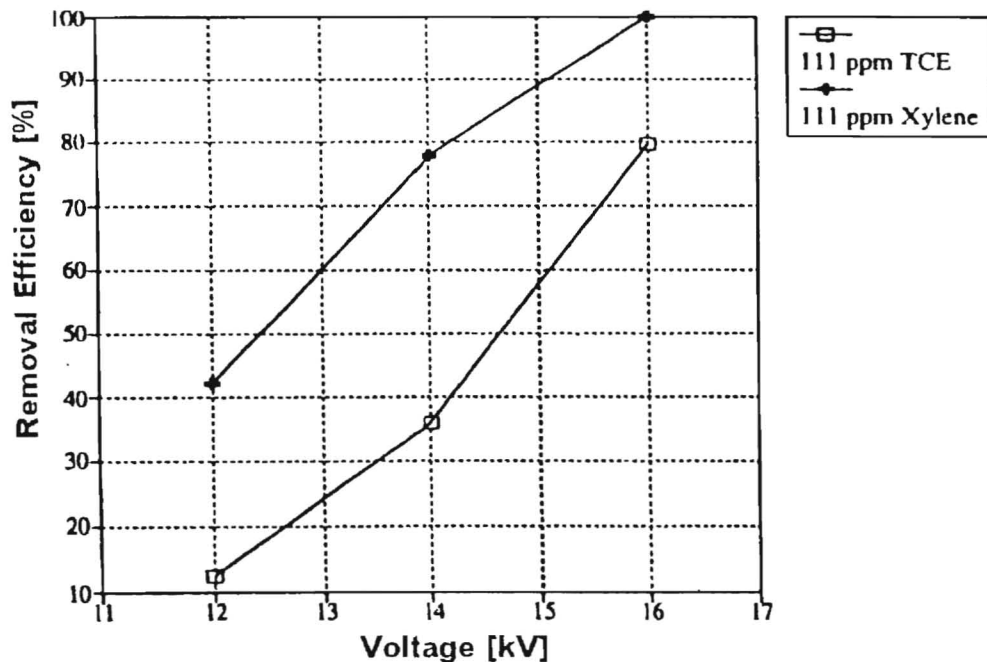


Fig. 2. 4. 16 キシレン-TCE-空気系へのパックドベッドコロナ放電プラズマ処理によるキシレンおよびTCE除去率への印加電圧の影響 (流量: 0.7L/min)

2. 5 キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ反応器

2. 5. 1 目的

キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマの放電様態は、直流コロナ放電あるいは直流グロー放電に属する。キャピラリー管内の狭隘な流路中に針対針の対向電極を設けて、ガス流をプラズマ域に有効に接触させる方式で、反応装置が非常にコンパクトである特徴を持つ。Palotaiらはキャピラリー管方式プラズマ反応器内に間欠スパーク放電を生じさせることにより、アルゴン中の4 %vol程度のCO₂濃度を低減することに成功している¹⁷。また、本研究に先立って実施したアルゴン中の5 %vol濃度のメタンの除去実験を実施し、ガス状二次生成物のFT-IR分光分析波形からは、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆の有する吸収波形が観察されており、目視観察によりキャピラリー管内壁に茶色の薄膜が形成されていることが観測された¹⁸。

本研究では、キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ反応器を初めて空気中の汚染ガスの除去に用いることにより、本反応器のVOC除去特性を明らかにし、他の放電プラズマ反応器との比較を行えるデータを提供することを目的としている。そのため、処理対象VOCは、トルエン、TCE（トリクロロエチレン）、TCA（トリクロロエタン）、EGM（エチレングリコールモノエチルエーテル）の4種類で、初期濃度は50～2,300 ppmとし、流量範囲0.26～10 L/min（滞留時間で23～0.61 ms）を実験条件とした。各VOCについてVOC除去率、エネルギー効率、二次生成物を測定した。また、反応器後段にハニカム状活性炭の吸着材層を設置し、吸着材による放電二次生成物の処理性能も併せて把握することを目的とする。これにより、プラズマ反応二次生成物の処理手法が明らかとなる。

2. 5. 2 実験装置

Fig. 2.5.1に実験装置のフロー図を示す。処理対象ガスのトルエン、TCE、TCAまたはEGMは乾燥空気で希釈して、所定の濃度に調整したものを実験に用いた。乾燥空気のラインは2系統あり、どちらもフロート式流量計によって流量を制御している。2ラインのうち、1つは液体VOCのバブラーへ導入されており、バブラー通過後はVOC飽和気体となる。この気体と、もう一方の乾燥空気を流量調整した後混合し、所定のVOC濃度とした。またプラズマ処理後の二次生成物除去用に、反応器後段にハニカム状の活性炭フィルタを設けた。

処理ガスのVOC初期濃度調整には、VOCメーター(VLC Sniffer)を用いた。また処理ガス中のVOC濃度は活性炭チューブでサンプリングの後、NIOSH法の標準的な方法により溶媒抽出してガスクロマトグラフ(Varian 3600、検出器: FID)で分析した。ガスごとのカラムとその温度条件をTable 2.5.1に示す。ガス成分の定性分析には、光路長100 mmのガスセルにサンプリングの後、FT-IR (Bio Rad model FTS 40A)を用いて行った。また、反応器下流の処理ガスについては、光散乱式粒子計数器(リオン製: KC 01B)を用いて発生粒子の粒径分布も測定した¹⁹。

Table 2.5.1 ガスクロマトグラフ分析条件

| VOC | Column | Conditions | NIOSH Method |
|---------|---------------------------------|--------------------------------|--------------|
| Toluene | SPB 1 0.53 mm × 30 m | 40 °C 5 min, 10 °C/min, 110 °C | 1500 |
| TCE | SPB-1 0.53 mm × 30 m | 40 °C 5 min, 10 °C/min, 110 °C | 1022 |
| TCA | Supelcowax 10 0.53 mm × 30 m | 50 °C 5 min, 5 °C/min, 100 °C | 1003 |
| EGM | 10 % FFAP 1/8" × 20' SS | 140 °C 10 min | 1403 |

Fig. 2.5.2にキャピラリー管プラズマ反応器を示す。この反応器は、プラズマ反応器の設計コンセプトの中の1つのガス流路を絞ることで処理対象ガスとプラズマとの接触を増し、反応を促進する考え方に基づいた方式である。この反応器は、小口径のガラス管内に、針状の電極を向かい合わせて設置した形をとっている。この電極に直流高電圧を加えることで、電極間にストリーマコロナ、或いは間欠スパーク放電が生じる。キャピラリー管は、内径2.5 mm、長さ100 mmのガラス管を用いた。反応器に電力を供給する高電圧発生装置には、保護回路として抵抗を付け、過剰な電流が流れないようにしてある。

2.5.3 結果と考察

(1) 電気的特性

Fig. 2.5.3に代表的な電流、電圧の波形を示す。この図から、電極間には間欠スパーク放電が4 kHzの周期で生じていることがわかる。Fig. 2.5.4に、時間スケールをさらに短くした電流、電圧の波形を示す。

Fig. 2.5.5に、流量を変化させた場合の、電圧-電流特性曲線(V-I曲線)を示す。なお電圧は、ガス流路と逆方向に加えている(Fig. 2.5.2参照)。この図から、電流値は電圧増加に対し、単調に減少していくことがわかる。また、ガス流速が小さい場合(10 m/s以下)、I-V曲線はガス流速の影響をほとんど受けないこともわかる。しかしながら、ガス流速が大きき場合(21 m/s以上)には、同じ電流値を流すために、より高い電圧を加えなければならないことも読みとれる。

(2) 圧力損失

Fig. 2.5.6に、キャピラリー管プラズマ反応器の圧力損失特性を示す。流量の増加に伴い、圧力損失は単調に増加していることがわかる。また放電によって圧力降下が促進されることもわかる。この理由は、放電によるガス温度の上昇、或いは放電によってガス全体の分子量の増加によって、ガスの体積が増加したためと考えられる。

(3) トルエン除去

初期トルエン濃度500 ppmについて、流量を0.5~10 L/minとし、放電電流を2.0 mAとしたときの除去率を測定した。また、流量1 L/minにおいて放電電流を1.0~2.0 mAと変化させて除去率を測定した。また、初期トルエン濃度を50 ppm程度に設定した実験も実施した。

Fig. 2.5.7aにガス流量に対するトルエン除去率の変化、Fig. 2.5.7bに電流値、及びトルエン濃度に対する除去率の変化をそれぞれ示す。Fig. 2.5.7aからトルエンの除去率は、流量の増加（つまり反応器内滞留時間の減少）に対し、概ね単調に減少していることがわかる。しかしFig. 2.5.7bを見ると、除去率は電流値の増加に対して単調には減少していないことがわかる。

この理由は、放電状態の変化によるものと考えられる。放電電流が1 mA以下の場合には、ストリーマが不安定なため多くのストリーマの通り道が形成される。この結果、プラズマ領域が拡大し、除去率は高い傾向を示す。電流が1 mAを越えると、ストリーマの通り道が安定してくるため、結果としてプラズマ領域が縮小し除去率が減少するのである。但し初期濃度が高く、滞留時間が長い場合には、単調に増加する傾向も見られた。

Fig. 2.5.8に、キャピラリー管プラズマ反応器通過前後のガスのFT-IR分析波形を示す。ガス状の二次生成物として検出されたものは、CO、CO₂、NO₂とH₂Oである。しかし、通常のコロナ放電時に生じるとされているオゾンは、検出されなかった。

また、二次生成物としては、ガス状物質のほかに茶色の微粒子が反応器出口付近に付着しているのが確認された。これらより、トルエンは分解されガス状のCOやCO₂、或いはH₂Oになるか、炭素系、あるいは窒素含有炭化水素系の物質に変化し、微粒子やタール状の物質となることがわかった。Fig. 2.5.9にエアロゾルの発生量を示す。

(4) TCEの除去

初期TCE濃度500 ppmについて、流量を0.5~10 L/minとし、放電電流2.0 mAのときの除去率を測定した。また、放電電流を1.0~2.0 mAと変化させた場合の除去率も測定した。

Fig. 2.5.10aにガス流量に対するTCE除去率の変化、Fig. 2.5.10bに電流値に対するTCE除去率の変化をそれぞれ示す。TCEの場合もトルエン同様、流量の増加（滞留時間の減少）に対しては単調に減少し、電流値に対しては1 mAあたりを極大値に持つ結果となっており、この理由も先に述べたことによるものと考えられる。

Fig. 2.5.11に、キャピラリー管プラズマ反応器通過前後のガスのFT-IR分析波形を示す。ガス状の二次生成物として検出されたものは、CO、CO₂、NO₂、HCl、COCl₂である。

なおガス状二次生成物として、毒性の高いCOCl₂が検出されているが、プラズマ反応器後段に設置した活性炭フィルタにより100%除去されている。

(5) TCAの除去

初期TCA濃度500 ppmについて、流量を1 L/minとし、放電電流を1.0~2.0 mAとした場合の除去率を測定した。

Fig. 2.5.12に、電流値に対するTCA除去率の変化を示す。傾向は前記の2種とほぼ同様であるが、極大値をとる電流の値が約1.5 mAと少々高くなっている。また反応器後段に

取り付けた活性炭フィルタを通すと、そのほとんどが除去できている

Fig. 2. 5. 13に、反応器通過前後のガスのFT-IR分析波形を示す。ガス状二次生成物として検出されたものはTCEの場合とほぼ同様であった。

(6) EGMの除去

初期EGM濃度500 ppmについて、流量を1 L/minとし、放電電流を10~20 mAとした場合の除去率を測定した。

Fig. 2. 5. 14に、電流値に対するEGM除去率の変化を示す。TCAと同様、約1.5 mAで極大値をとっている。

Fig. 2. 5. 15に、反応器通過前後のガスのFT-IR分析波形を示す。ガス状二次生成物としては、CO、CO₂、NO₂、H₂Oのほか、HNO₃が観測された。EGMにおいてのみ、明確に硝酸ガスが観測された理由としては、EGM分子にOH基が含まれているので、これと生成されたNO₂とが反応し、ニトロ化合物と硝酸とが生成したためと考えられる。

(7) エネルギー効率

Fig. 2. 5. 16に、電極間の電圧に対する放電電流I、消費電力W_p、W_r、エネルギー効率(電力1 kWhあたりに除去できるVOCの量)E_{v,p}、E_{v,r}の変化を、各物質ごとに示す。(添字 p、r はそれぞれ装置全体、反応器部分を示している。)

これらの図から、エネルギー効率は各物質によって異なるが、反応器部で見ると2.0~10.8 g(VOC)/kWh、装置全体で見ると0.3~3.1 g(VOC)/kWhとなっていることがわかる。

2. 5. 4 まとめ

キャピラリー管プラズマ反応器を用いて、空気中に含まれるVOCの除去実験を行った結果、次のことが明らかになった。

- (1) VOC除去効率は、ガス流量の増加(滞留時間の減少)に対してはほぼ単調に減少するが、放電電流の増加に対しては単調には増加しない。またエネルギー効率も、放電電流の増加に対して単調に増加しない。
- (2) TCEについては、短い滞留時間(6.1 ms)においても約80%の高い除去効率が得られた。このことから、短い滞留時間を保ちながらも、大流量を処理する場合は反応器を並列に並べることにより、また効率を上げる場合は直列に並べることにより、それぞれ対応することが可能である。
- (3) 二次生成物としては、CO、CO₂、NO₂等のガス状物質と、炭化水素・窒素酸化物等が変換した微粒子やタール状物質が観測された。

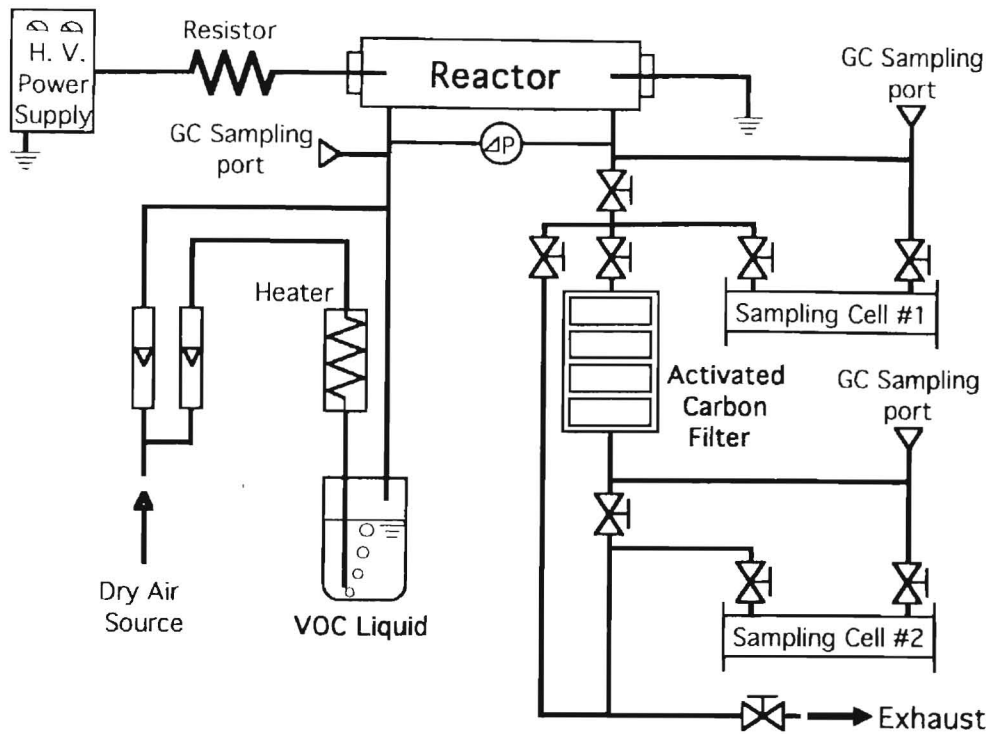


Fig. 2.5.1 キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ反応器実験装置フロー図

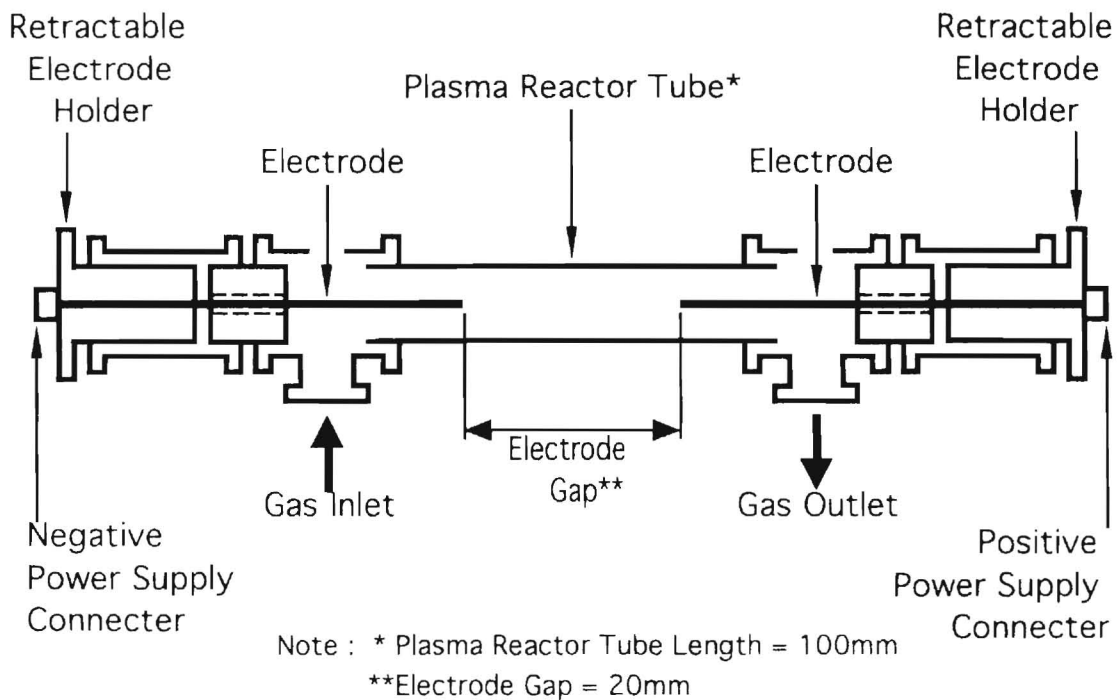


Fig. 2.5.2 キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ反応器

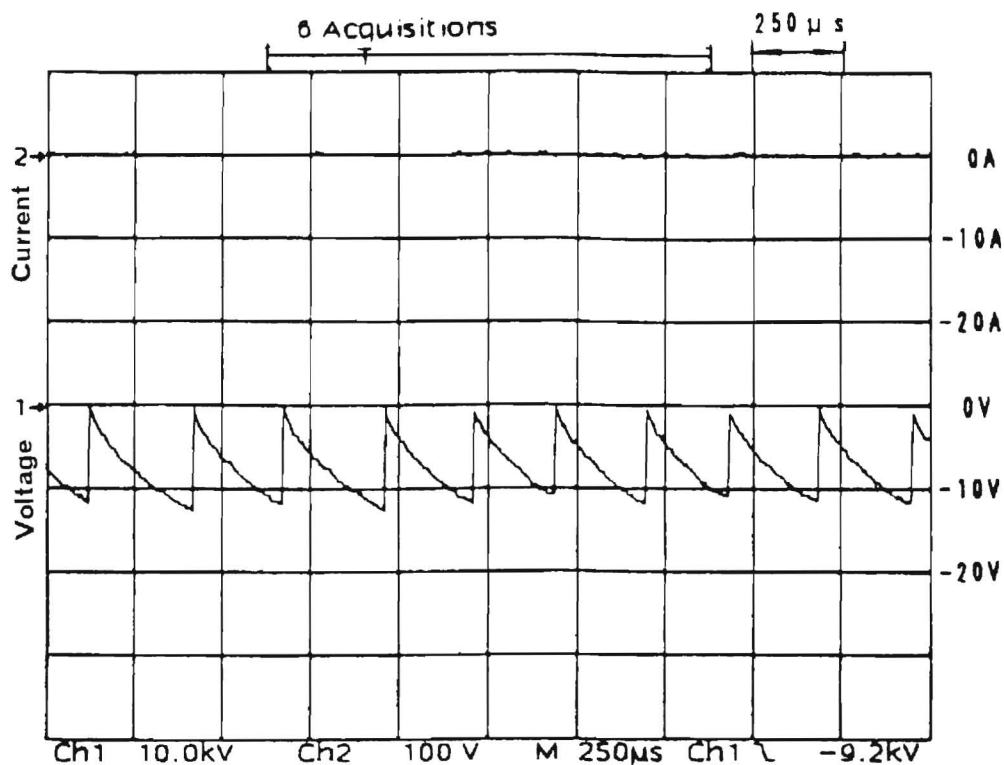


Fig. 2.5.3 キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ反応器の電流、電圧波形

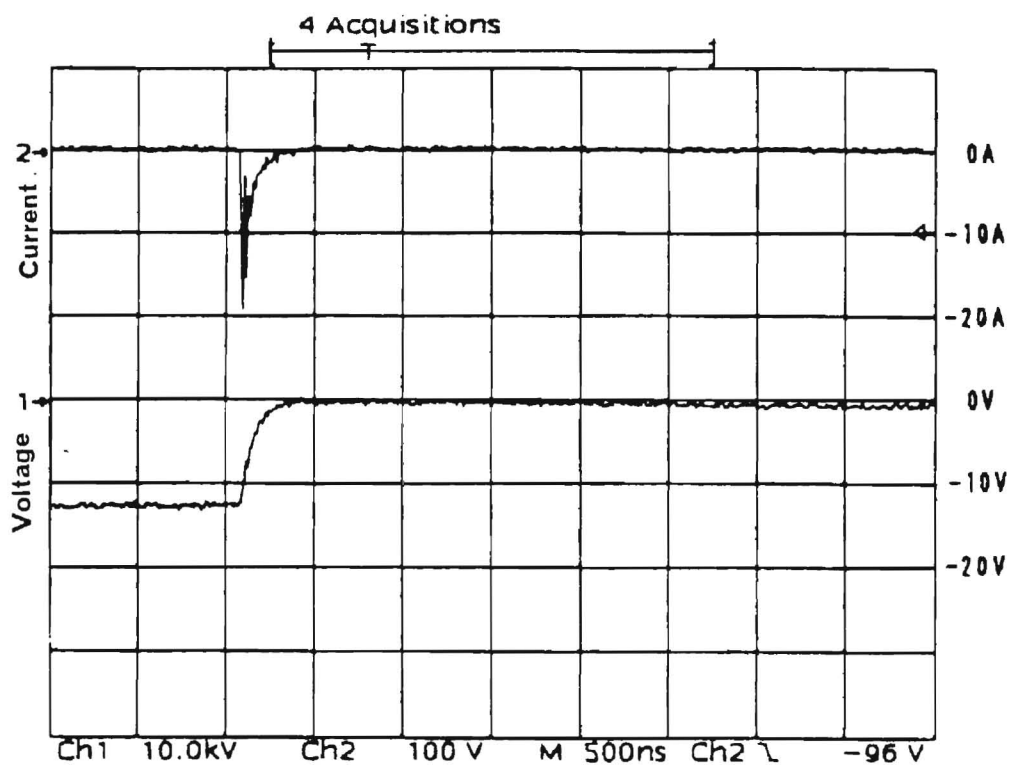


Fig. 2.5.4 キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ反応器の電流、電圧波形（詳細）

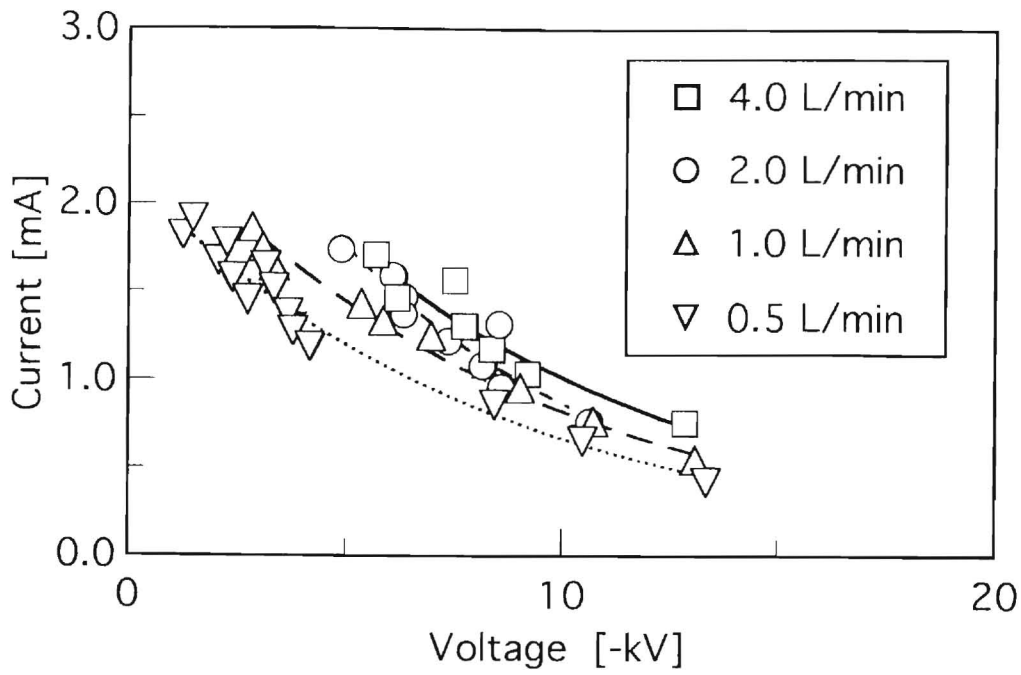


Fig. 2.5.5 キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ反応器の電圧-電流特性

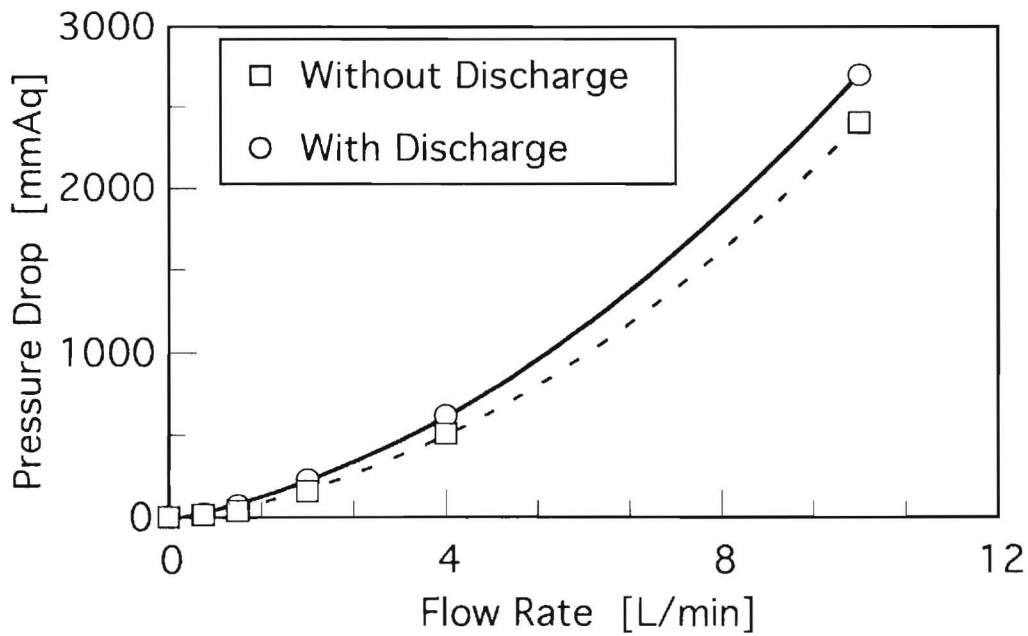


Fig. 2.5.6 キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ反応器の圧力損失特性

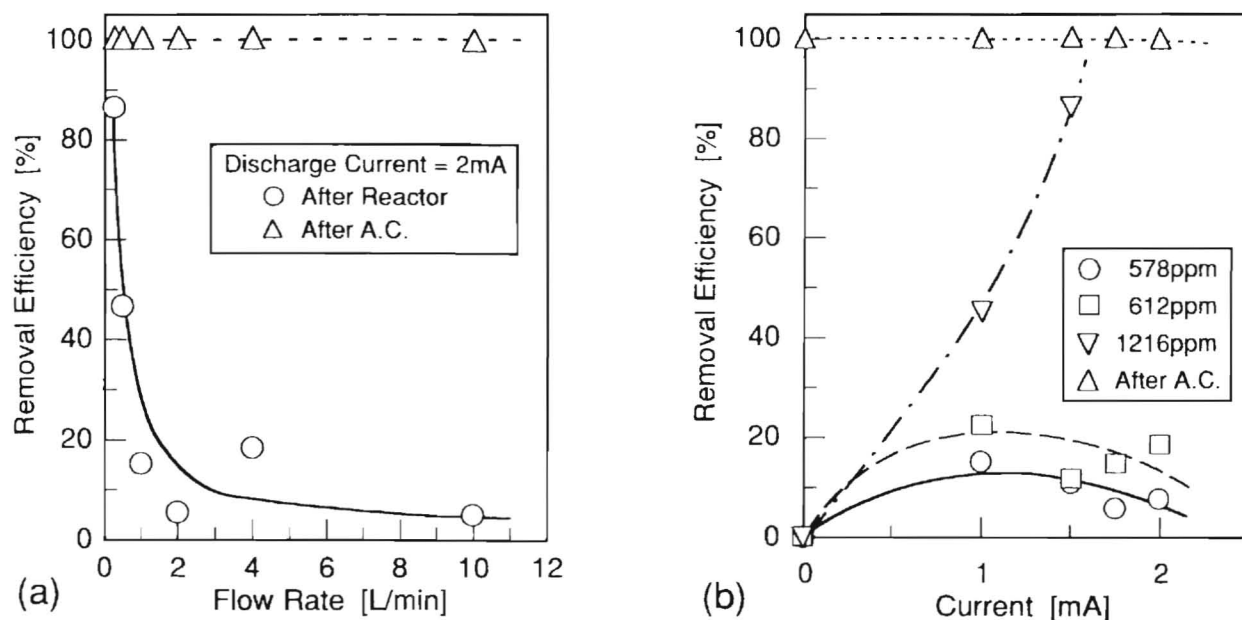


Fig. 2.5.7 トルエン-空気系へのキャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ処理によるトルエン除去率への(a)流量、(b)放電電流の影響

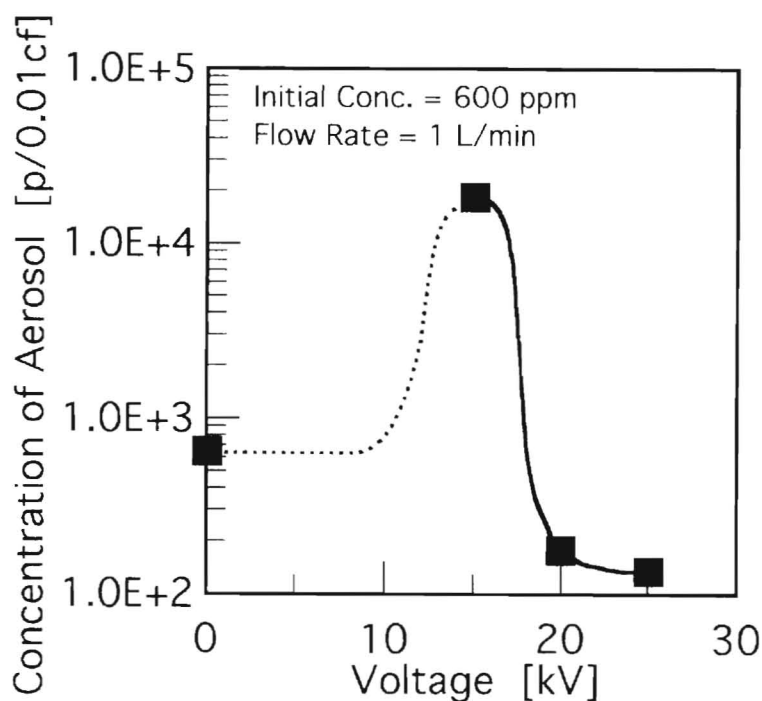


Fig. 2.5.9 トルエン-空気系へのキャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ処理による生成粒子数に対する印加電圧の影響

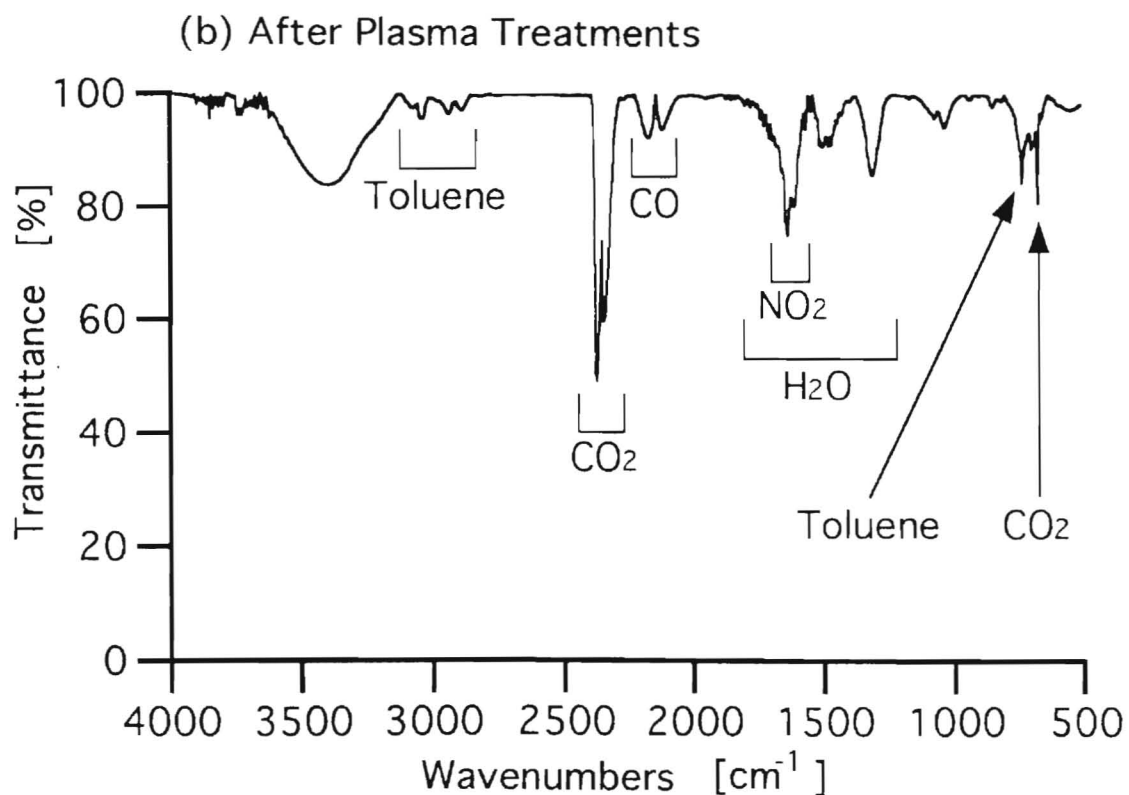
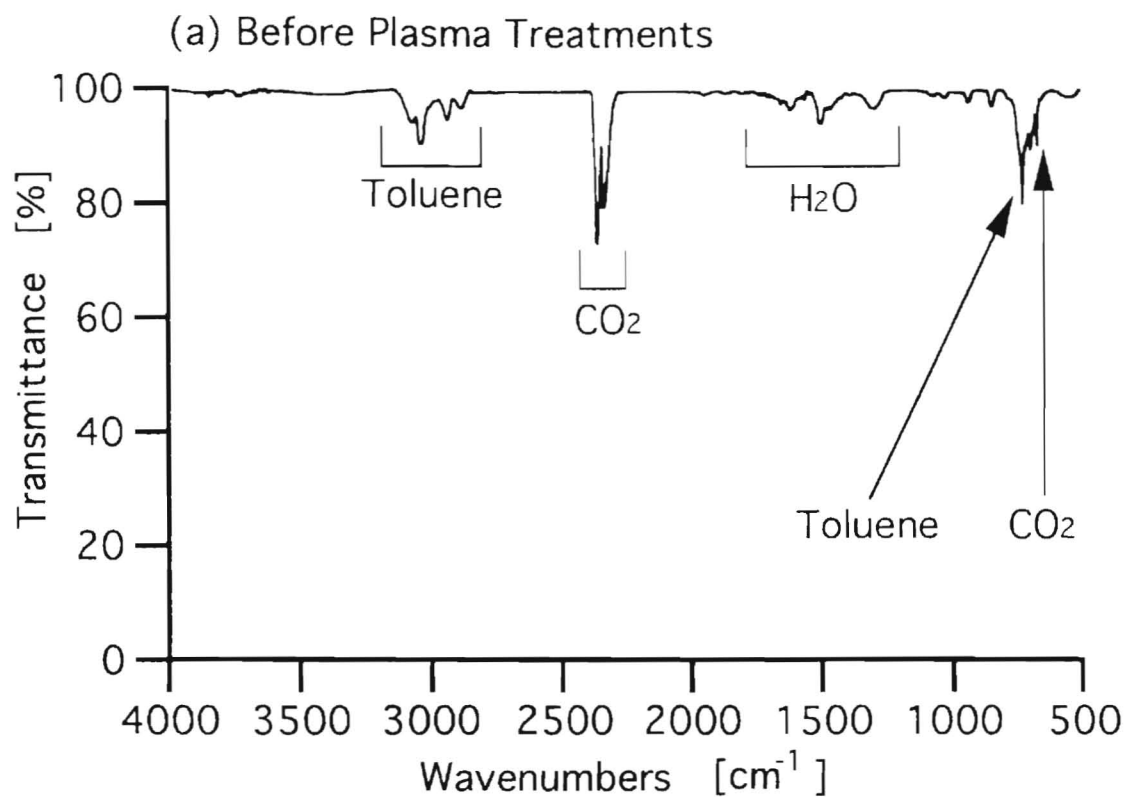


Fig. 2.5.8 トルエン-空気系へのキャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ処理による処理前後のガス成分のFT-IR分光分析スペクトル ((a)処理前、(b)処理後)

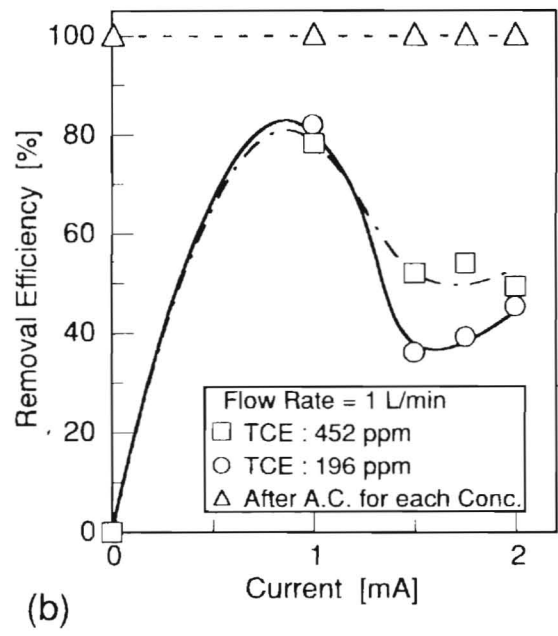
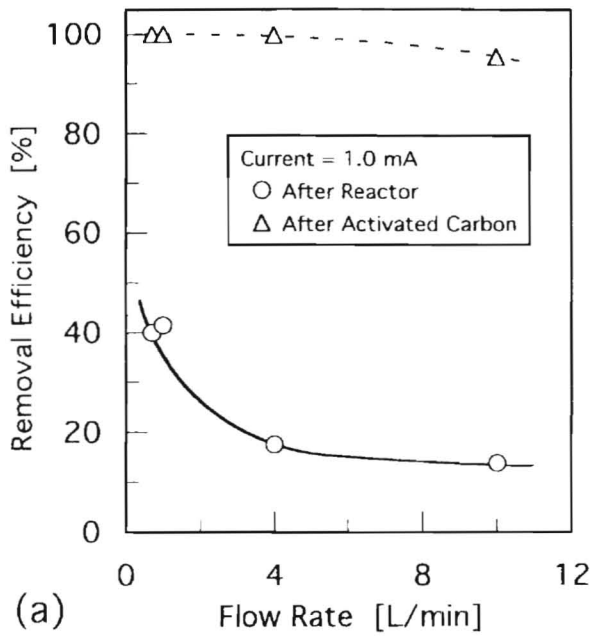


Fig. 2.5.10 T C E - 空気系へのキャピラリー管方式 D C コロナ放電プラズマ処理による T C E 除去率への (a) 流量、(b) 放電電流の影響

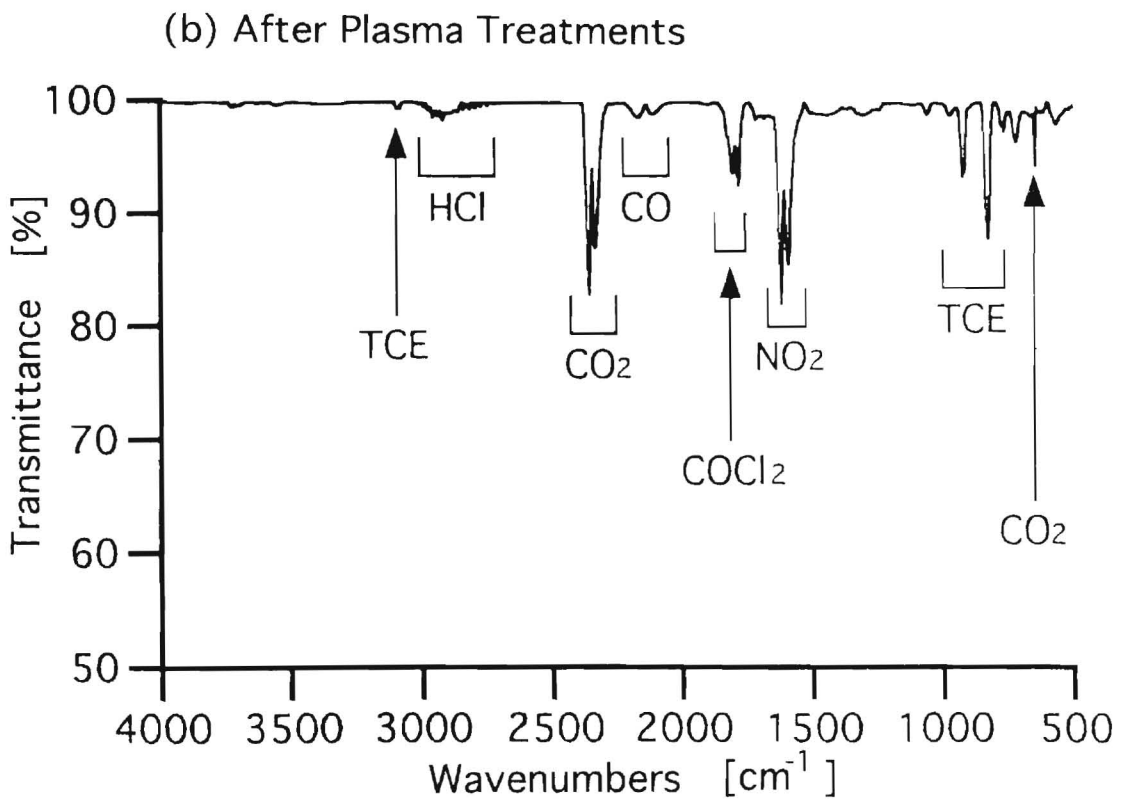
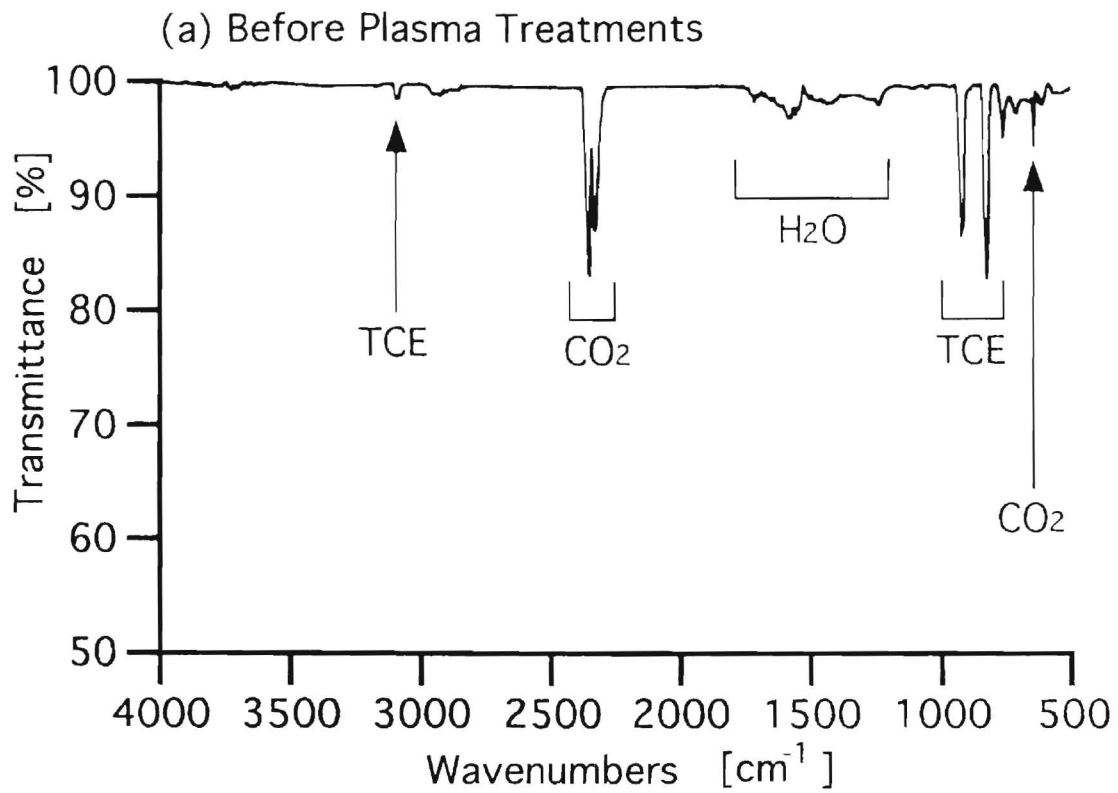


Fig. 2. 5. 11 TCE - 空気系へのキャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ処理による処理前後のガス成分のFT-IR分光分析スペクトル ((a)処理前、(b)処理後)

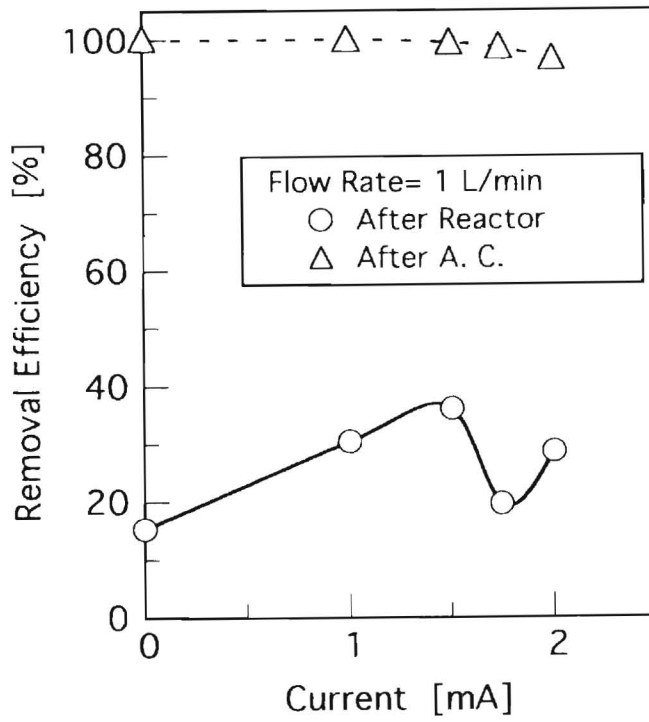


Fig. 2.5.12 T C A - 空気系へのキャピラリー管方式 D C コロナ放電プラズマ処理による T C E 除去率への放電電流の影響

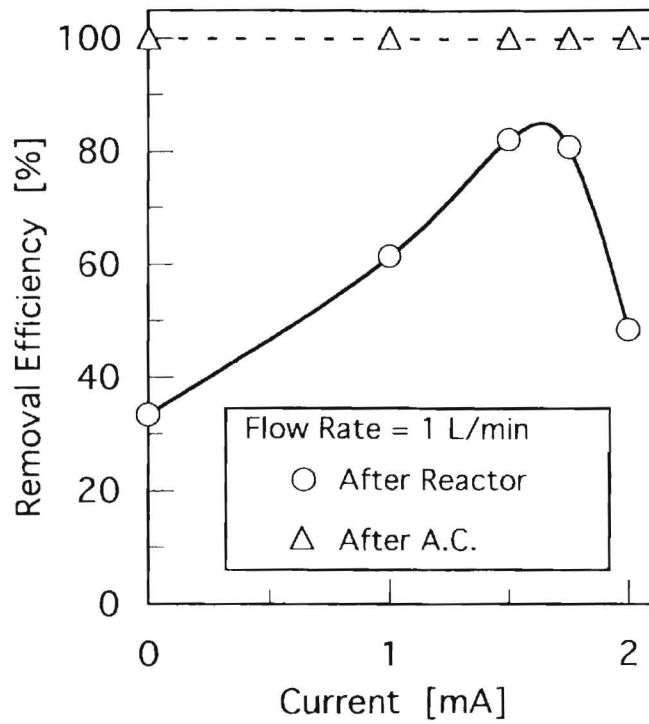


Fig. 2.5.14 E G M - 空気系へのキャピラリー管方式 D C コロナ放電プラズマ処理による T C E 除去率への放電電流の影響

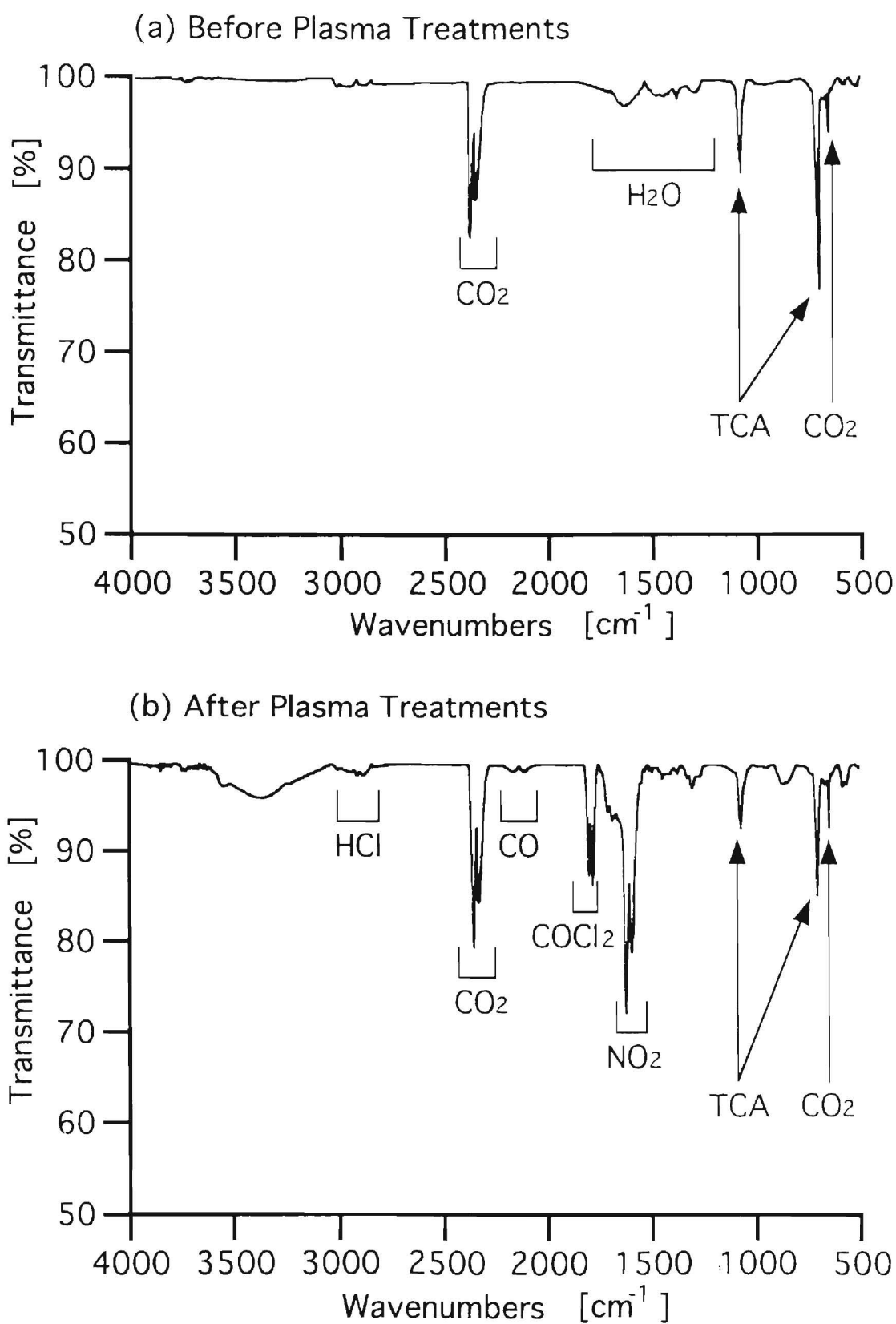


Fig. 2.5.13 TCA-空気系へのキャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ処理による処理前後のガス成分のFT-IR分光分析スペクトル ((a)処理前、(b)処理後)

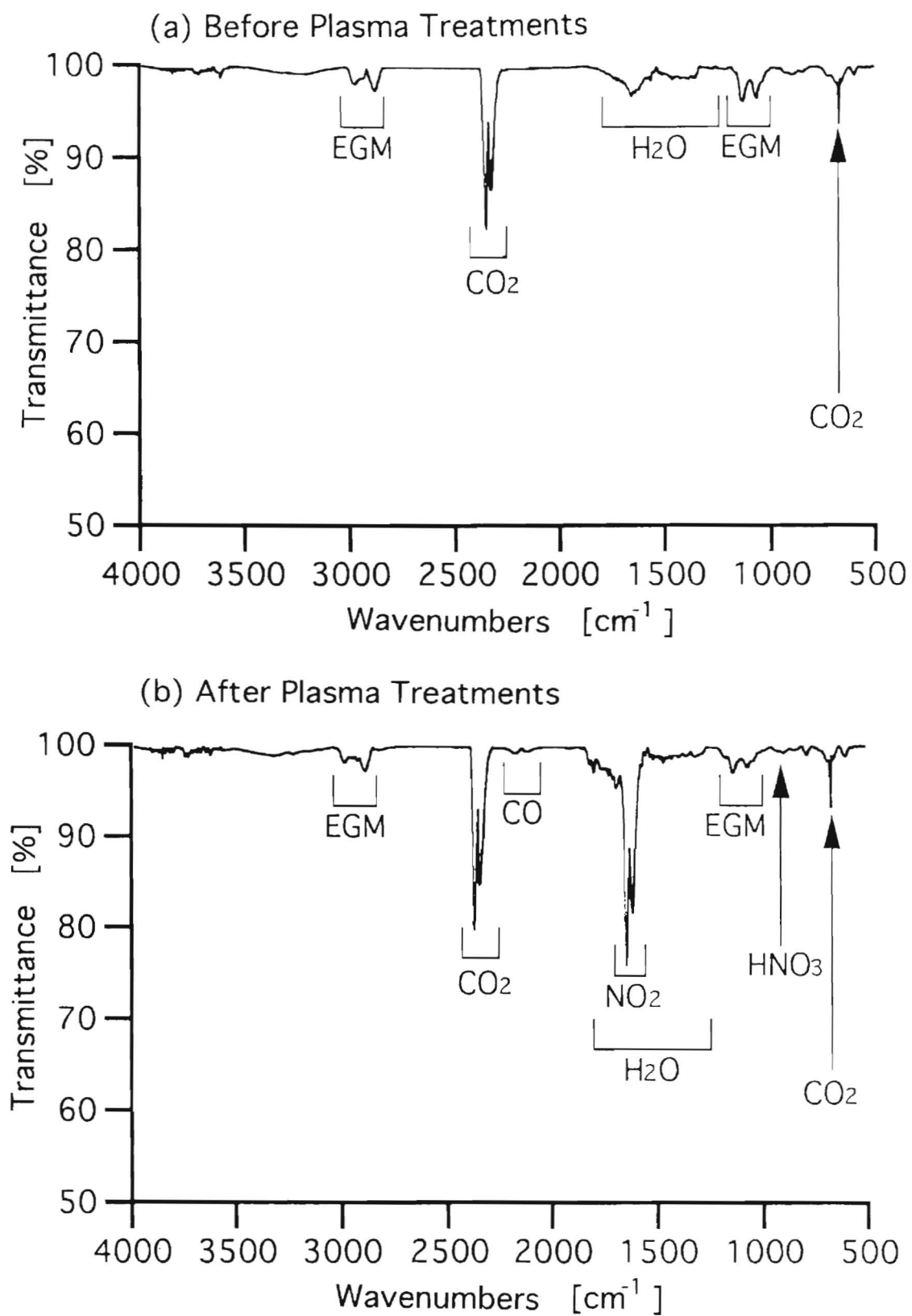


Fig. 2.5.15 EGM-空気系へのキャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ処理による処理前後のガス成分のFT-IR分光分析スペクトル ((a)処理前、(b)処理後)

■ : I [mA], ● : Eyp [g/kWh], ○ : Eyr [g/kWh]

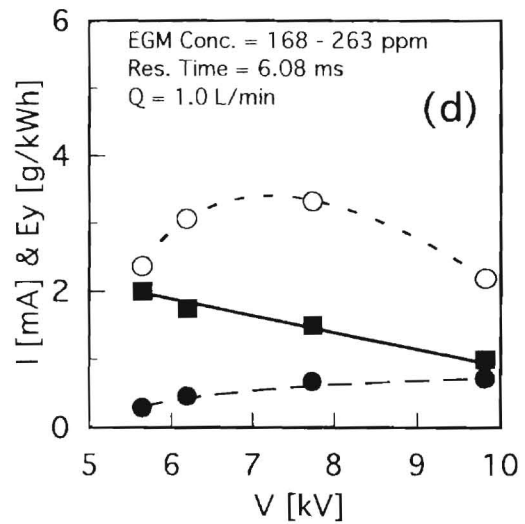
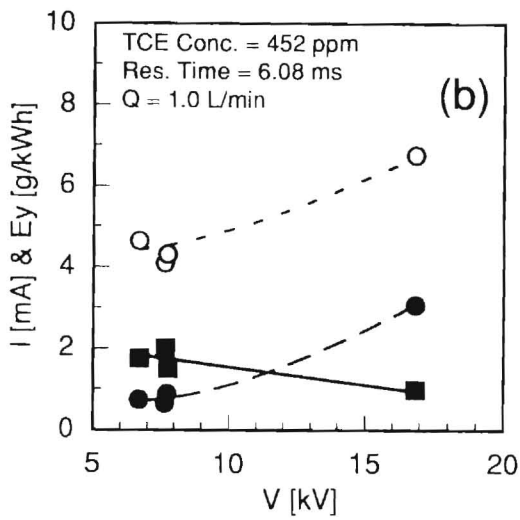
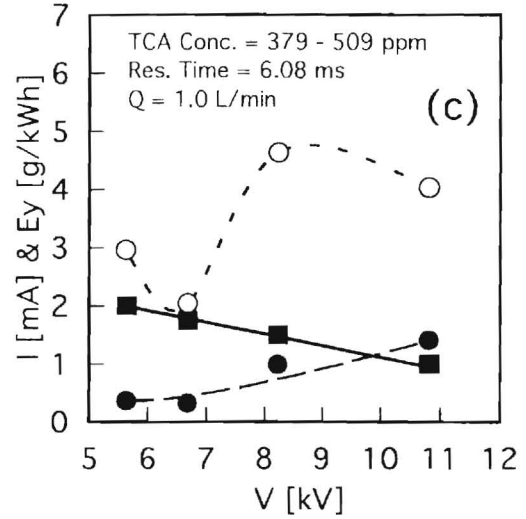
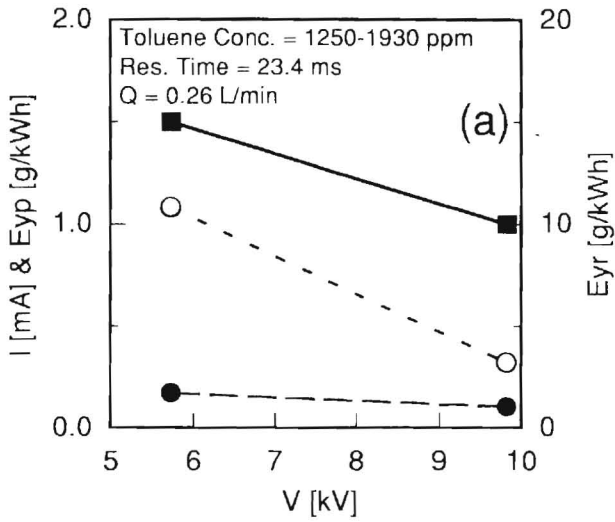


Fig. 2. 5. 16 キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ処理によるVOC除去のエネルギー効率 ((a)トルエン、(b)TCE、(c)TCA、(c)EGM)

2. 6 キャピラリー管方式ACコロナ放電プラズマ反応器

2. 6. 1 目的

非熱平衡放電プラズマが環境対策技術として利用される一つの契機になったのは前述の通り電気集塵機からの発展であった^{1,6)}。一方で、放電により化学反応を促進させるという発想の萌芽は古くはオゾナイザの開発に遡ることができる。非熱平衡放電プラズマの中の無声放電はオゾナイザとして改良を加えられているが、その開発の延長として、空気浄化技術への適用が図られている^{7,8)}。キャピラリー管方式ACコロナ放電プラズマ反応器も無声放電あるいは沿面放電の一形態と考えられる。流路を絞るというコンセプトはDCタイプと同様であるが、後述のマルチコイル型はキャピラリー管の長さ方向への延長により滞留時間の確保が比較的容易である特徴がある。実験は新しい方式であるDCタイプとの比較という観点から実施した。VOCの種類はトルエンに絞り、濃度は500 ppmで流量は0.5~10 L/minの範囲で実験し、得られた除去特性（VOC除去率、エネルギー効率、二次生成物）から他方式との比較を行う。

2. 6. 2 実験装置

実験装置の概略図はFig. 2. 5. 1に示したフロー図でDCタイプの反応器を電源を含めてACタイプに置き換えたものである。希釈空気として高圧川縮容器詰め標準空気（N₂:80%、O₂:20%）を用い、処理対象VOCにはトルエンの試薬を用いた。実験室からの希釈空気は2つの流路に分け、各流量をフロート式流量計で制御した。一方の空気流は液体のトルエンを内容したバブラーに導入する。VOC蒸気でほとんど飽和した空気をもう一方の空気と混合し所定のVOC濃度に希釈する。トルエン濃度はガスクロマトグラフ（島津製作所:GC-14A、検出器:FID）、パックドカラム（信和化工:SBS 200(3m)）を用いて計測した。処理空気は放電の前後に、プラズマ反応器下流で採取し、FT-IR分光分析器（Bio-Rad model FTS-40A）と10m長光路ガスセル（Infrared Analysis:M4-10）を用いて定性的に分析した。また、プラズマ反応器の下流でのエアロゾル粒子の粒径分布と個数濃度を光散乱式粒子カウンタ（リオン:KC-01B、>0.3μm）により測定した。

この反応器の概略図をFig. 2. 6. 1に示す。2種類のタイプの反応器を用意した。一つは内径3.0 mmで長さ100 mmのパイレックスガラス管内に2つのリング状電極を対極させ、管外面に円筒接地極を備えたリング型（Fig. 2. 6. 1a）で、もう一つは300 mmのパイレックスガラス管内に200巻のコイル型電極とガラス外側の円筒型の接地極からなるマルチコイル型（Fig. 2. 6. 1b）である。絶縁物（ガラス管）を介してネオントランスによりAC高電圧を印加することによりキャピラリー管内に無声放電によるプラズマ域が形成される。流路が狭いことから処理ガスが効率よくプラズマ域を通過し、高い処理効率が期待できる¹。

2. 6. 3 結果と考察

(1) 電気的特性

典型的な電流波形、電圧波形をFig. 2. 6. 2に示す。この場合、Fig. 2. 6. 2に見られるように部分放電が高周波で繰り返され、印加AC電圧がその部分放電により幾分か影響を受けている。Changらにより提案されているような流体安定化効果^{1,12)}により、この場合電流

波形や電圧波形はガス流により大きくは影響を受けない

(2) 圧力損失

キャピラリー管方式のプラズマ反応器に関して流量と圧力損失の関係をFig. 2.6.3に示す参考のために内径2.0 mmのときのキャピラリー管方式DCコロナ放電反応器の圧力損失の結果も加えた。反応器キャピラリー管長についてマルチコイル型の方が2巻リング型反応器と比較して約3倍の長さがあるため、圧力損失も高い。同じ流量で(例えば10 L/min)比較してみると、内径2 mmに対する圧力損失は内径3 mmのもの約5倍であった。

(3) トルエン除去

初期トルエン濃度を500 ppmとし、6.5 kV、50HzのAC高電圧を2リング型、マルチコイル型反応器に印加し、流量範囲0.5~10 L/minでトルエン除去率を測定した。

同一の放電電圧での2リングとマルチコイル反応器のガス流量を横軸にしたトルエン除去率をFig. 2.6.4に示す。ここで、比較のためDCキャピラリー管の結果を破線で示している。Fig. 2.6.4から、トルエンガス除去率はVOCを含むガス流量の増加(あるいは滞留時間の減少)に伴い減少していることが示される。トルエンの除去率はまたFig. 2.6.4に見られるようにマルチコイル型の方がリング型より高い結果が得られた。ここで、ACマルチコイル電極反応器の除去率はいずれの場合もDC反応器と比較して高い。キャピラリー管反応器において、VOCを含んだ空気の存在する空間はいつも高エネルギーの電子にさらされており、電子とVOC分子との衝突は電子およびVOC密度に比例する。除去率は滞留時間にほぼ比例する。ここで、マルチコイル反応器では初期トルエン濃度500 ppmに対して電圧4 kVで滞留時間が170ms(流量0.5 L/min)のとき、80%の除去率が達成されている。キャピラリー管のDCおよびAC反応器について、ガス流量の関数としてのトルエン除去のエネルギー効率をFig. 2.6.5に示す。結果から、実験を実施した3つすべての反応器に対してガス流量の増加に伴い、トルエン除去のエネルギー効率は増加している。しかしながら、マルチコイル型でのエネルギー効率は2リング型のものより2倍以上高く、DC反応器の半分以下である。放電前後の典型的なFT-IR分光スペクトル出力をFig. 2.6.6に示す。Fig. 2.6.6から、DC反応器ではCO₂、CO、NO₂、H₂Oなどのガス状二次生成物が生成され、一方、AC反応器では、CO₂、CO、N₂O、HNO₃、O₃やHCOOHが観測されている。ガス状二次生成物に加えて、プラズマ反応器の出口側付近にかなりの量の茶色の粒子やタールの沈着が観察されている。

2.6.4 まとめ

空気流中のVOC除去に対して実験室スケールのキャピラリー管方式AC放電プラズマ反応器を用いて、次の結論が得られた。

- (1)トルエン除去率は巻数の増加、滞留時間の増加の増加に伴い増加した
- (2)マルチコイル電極反応器によるトルエン除去率は、わずかな滞留時間(170ms)のときでも80%に達した。
- (3)AC反応器により、トルエンはCO₂、CO、HCOOH、HNO₃とエアロゾル粒子とタールに酸化、分解する。

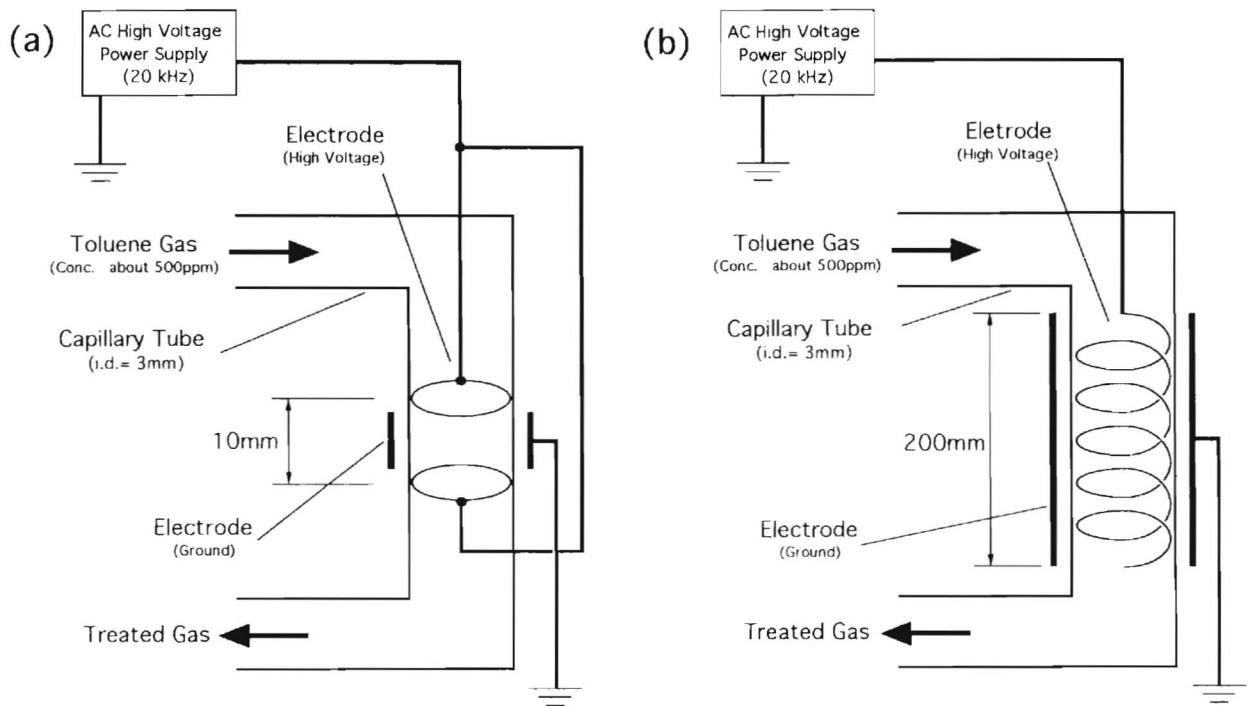


Fig. 2.6.1 キャピラリー管方式ACコロナ放電プラズマ反応器 ((a)リング型、(b)マルチコイル型)

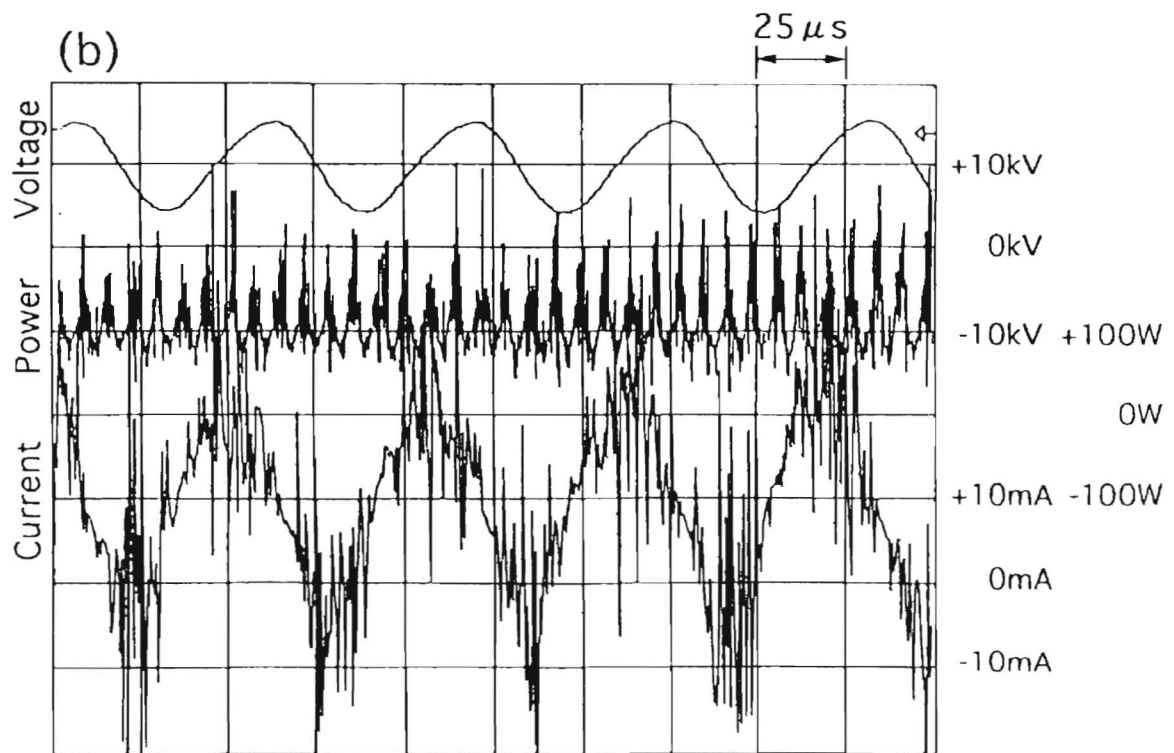
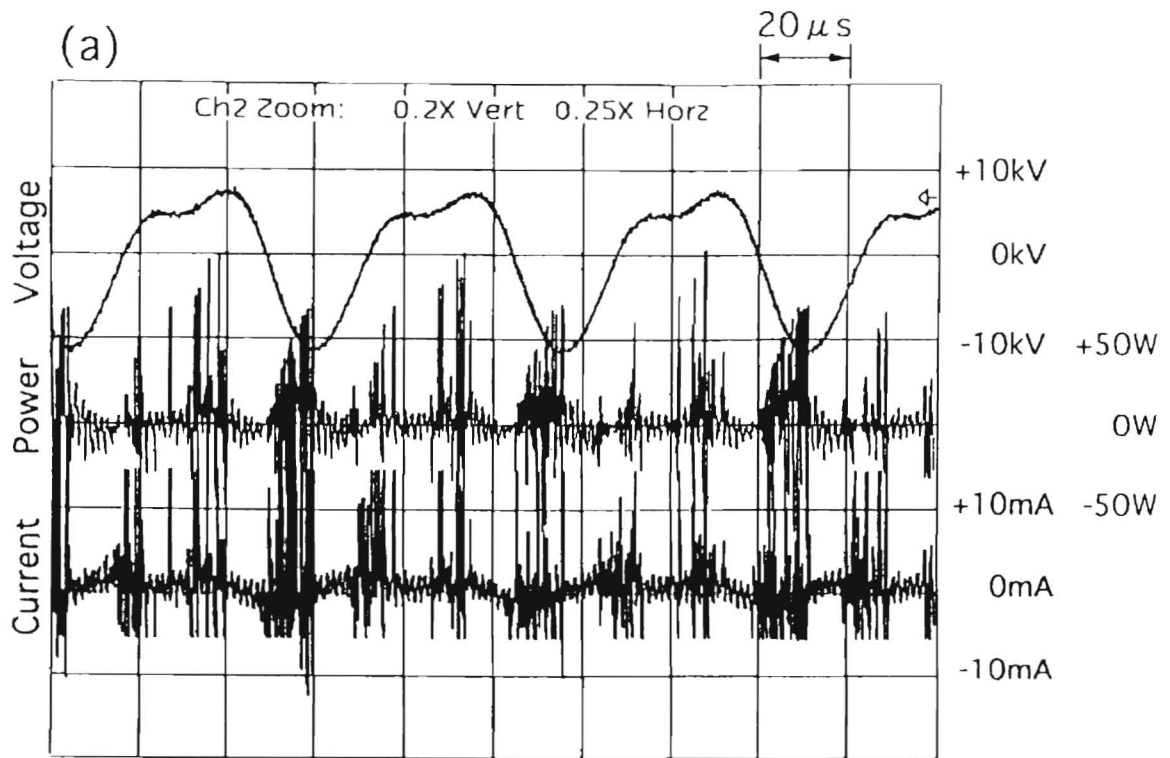


Fig. 2.6.2 キャピラリー管方式ACコロナ放電プラズマ反応器の電流、電圧波形 ((a)リング型、(b)マルチコイル型)

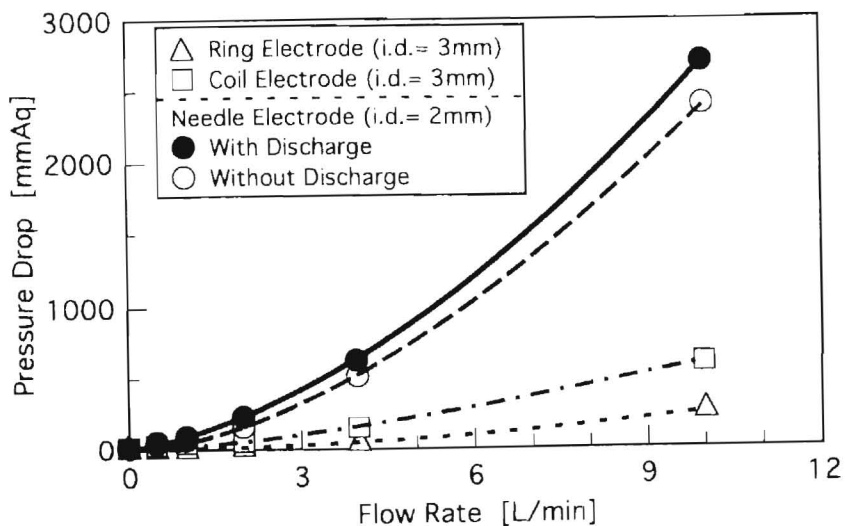


Fig. 2.6.3 キャピラリー管方式ACコロナ放電プラズマ反応器の圧力損失特性

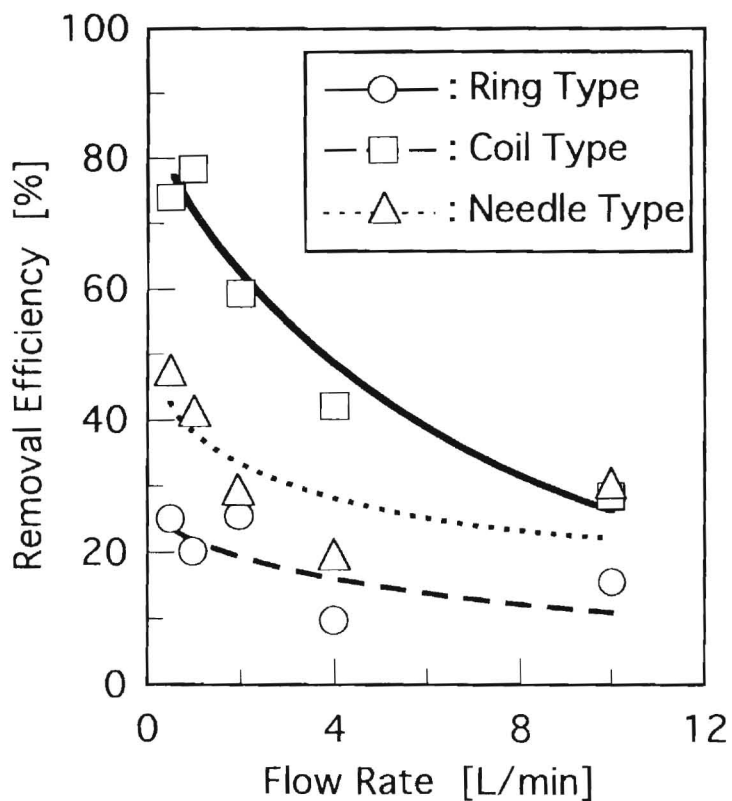


Fig. 2.6.4 トルエン-空気系へのキャピラリー管方式ACコロナ放電プラズマ処理によるトルエン除去率への流量の影響

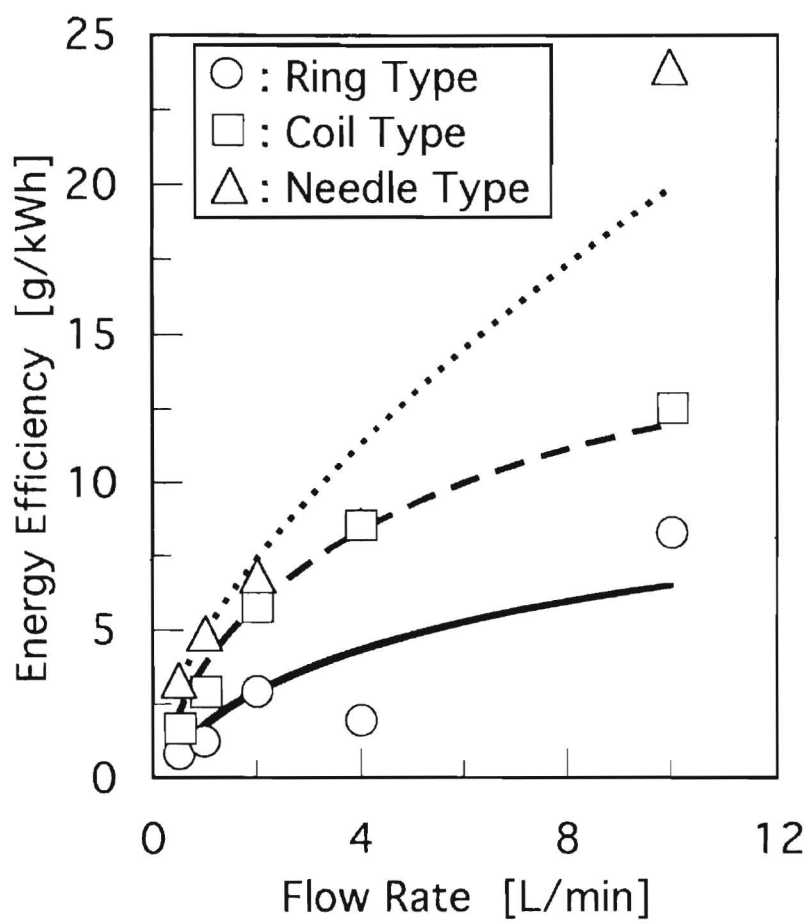


Fig. 2.6.5 キャピラリー管方式ACコロナ放電プラズマ処理によるトルエン除去のエネルギー効率

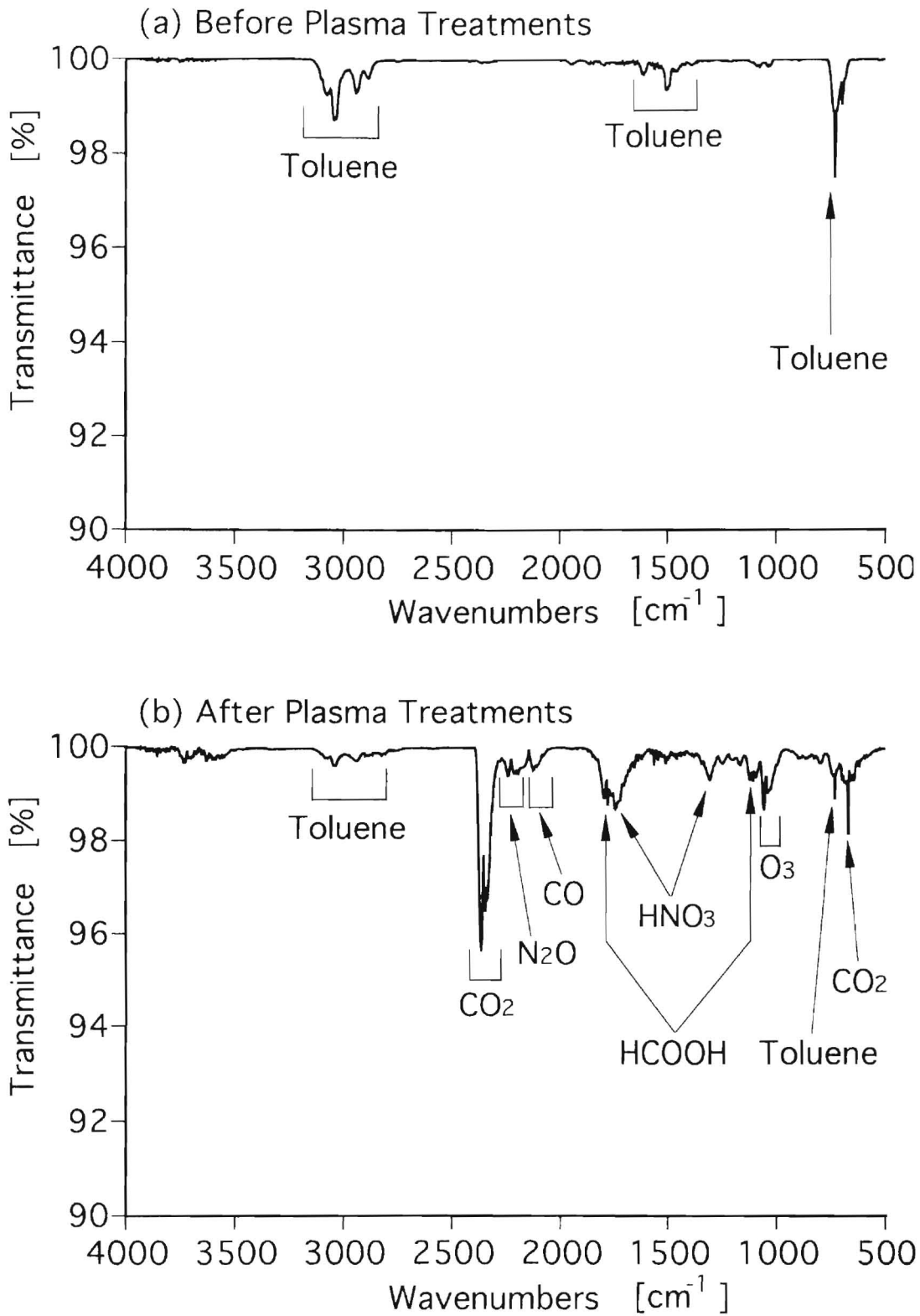


Fig. 2.6.6 トルエン-空気系へのキャピラリー管方式ACコロナ放電プラズマ処理による処理前後のガス成分のFT-IR分光分析スペクトル ((a)処理前、(b)処理後)

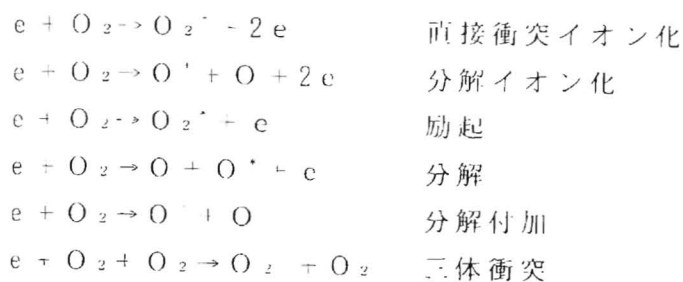
2. 7 第2章のまとめ

2. 7. 1 プラズマ化学反応によるVOC分解

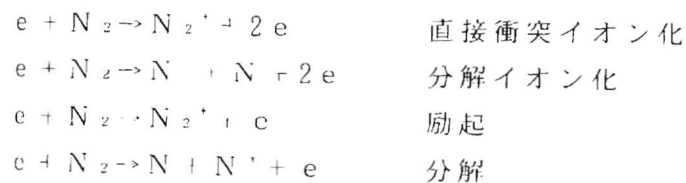
空気中でのプラズマ化学反応は、空気構成分子である酸素、窒素の分解が重要な素反応となり、生成したイオンやラジカルがさらに化学反応を促進させる。ここでは、電子衝突から開始する空気中分子と主なVOCガスの素反応式を挙げる。

(1) プラズマ化学反応

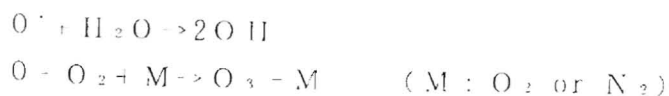
非熱平衡プラズマ反応器による空気中での化学反応は酸素あるいは窒素の分解から開始する。電子衝突過程は以下の通りである。



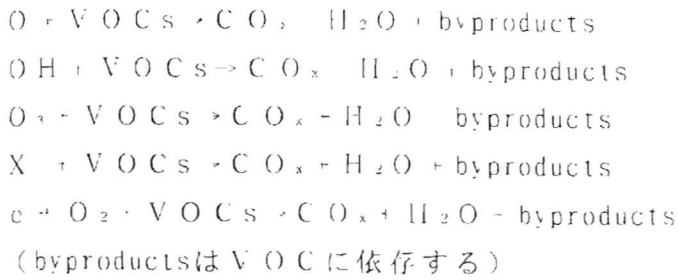
同様に、



ここで、添え字 $-, +, *$ はそれぞれ、負イオン、正イオン、励起種である。酸素、窒素ラジカルは他の分子と反応して別のラジカルを形成する。水分の存在下では、OHラジカルがH₂Oの電子衝突分解により生成し、O⁺とO₃からの励起移行が以下のように生じると考えられる。



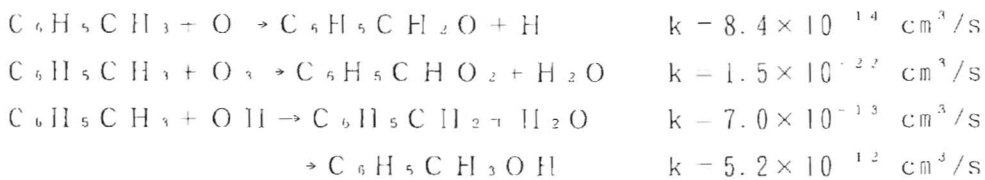
VOC分解についてのラジカル関与の詳細な反応はEvansによって研究されている⁶⁾。ラジカル反応に加えて、負イオンが最終放電二次生成物の発生に影響を与えるとの報告がある⁷⁾。プラズマ過程により生成したこれらラジカルや負イオンはVOCを分解するために有効に作用する。それら化学反応は以下のように示すことができる



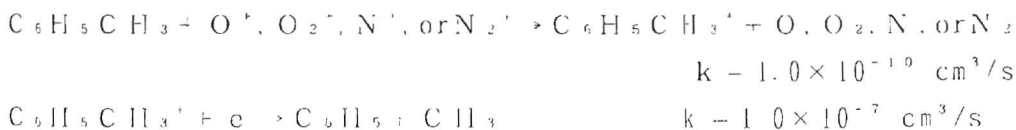
ここで、X は負イオンで $x=1$ から2 (CO または CO₂) である⁷。NラジカルやN⁻はVOC関連の反応には大きくは影響しないが、NO₂二次生成物 (主にNO₂) を発生する。

(2) トルエンの分解

高エネルギー電子誘起プラズマによるVOC分解の原理的メカニズムは電子やラジカルなどの分子への衝突による分解である^{7, 39}。トルエンについてはOとOHラジカルの役割が重要であり、O₃は重要ではない。これらの反応の速度定数を以下に示す³⁹。



一方、トルエンのイオンとの電荷移動やトルエンイオンと電子との再結合は重要である³⁹。しかしながら、イオン密度はラジカル密度と比較して、4から5桁低い。



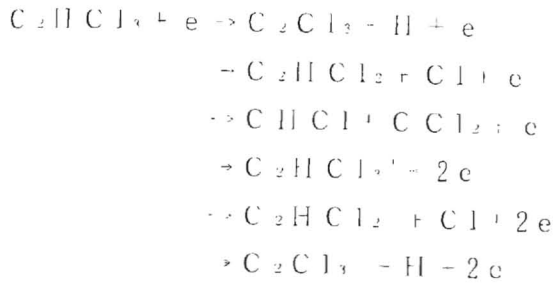
このように、電子衝突分解が最も確率の高い反応である。電子衝突分解により、かなりの量のHCOOH、CH₃COOH、C₆H₅COOH、CH₃NH₂とC₆H₄OHがエアロゾル粒子として観測され¹²、C₆H₅が気相で観察された⁷。このことは電子衝突分解による二次生成物の形成があることを裏付けている。その分解二次生成物はさらに、放電二次生成物としてO₃、CO、CO₂、NO₂やH₂Oが確認されるように⁷、プラズマプロセスで生成する酸素ラジカル、窒素ラジカルや水素ラジカルと反応する。

このようにして、高エネルギー電子誘起プラズマプロセスによるVOC分解の機構は以下のようにまとめることができる⁷。

- 1) 高速電子と電子加熱の形成
- 2) 電子衝突分解とVOC及び空気のイオン化
- 3) フリーラジカルの形成と酸化
- 4) エアロゾル粒子と安定二次生成物の形成
- 5) 付着エアロゾル粒子と放電二次生成物との表面反応

(3) TCEの分解

TCEは電子直接衝突により、次のようにいずれかの分解あるいはイオン化反応が起きていると考えられる。



というのは、前述の通り、パルスコロナ放電によりかなりの高い電子濃度が発生できるからである。

TCEはコロナ放電により発生したラジカルによる酸化過程により分解されうる。しかしながら、Changらにより提案されている化学反応モデル⁷⁾に基づくと、 Cl^- 、 C^- 、 CO_3^- 、 CO_4^- 、 ClO^- 、 HCCl^- 、 HC_2Cl^- などの負イオンも分解過程において重要な役割を果たしているかも知れない。これらは、 H_2O 、 CO 、 CO_2 や微量 COCl_2 のような放電二次生成物から観察できる。最終の放電二次生成物中に HCl が観察されていないことから、FT-IRでは観察されないが Cl_2 が最終の塩素化合物であると考えられる。

以上は、反応活性種により開始するVOC分解の開始反応のみを示しており、VOCのプラズマ化学反応により生成の可能性のある化学種を示唆するものである。

2. 7. 2 各放電プラズマ方式の比較

(1) 放電特性とVOC除去率

各放電プラズマ方式の放電電圧あるいは放電電流とVOC除去率との特性を示す。

(a)パルスコロナ放電プラズマ反応器

キンレン、TCEいずれの場合も滞留時間3.6 sの条件（流量0.7 L/min）であれば、印加電圧条件を最適化することで、除去率100 %が得られる。一般的に印加電圧が増加するに従い除去率は上昇するが、パルスコロナ方式においてはTCEの除去実験結果に見られたように、印加電圧が遷移電圧を超えた場合、除去率が低下する現象が確認できた（Fig. 2.3.7）。このことから、反応器の大きさに応じて決定される遷移電圧を把握しておくことが必要であることがわかる。

(b)強誘電体パックスドベッド放電プラズマ反応器

電圧を挙げることによりトルエンおよびキシレンは滞留時間11 sで100 %の除去率が得られ、TCEも95 %以上の高除去率が得られた。パックスドベッド方式においては原理上、印加電圧を上昇させた場合、スパークが発生し、ガスの分解は行われなくなる。従って、印加電圧は放電開始電圧以上で、できるだけスパーク電圧近くで運転することが高除去率を得るためには重要である。

(c)キャピラリー管方式DCコロナ放電プラズマ反応器

放電特性として電極間電圧と電流の間に負の相関がある（Fig. 2.5.5参照）ことから、間欠スパーク放電に近い様態であることがわかる。放電電流の増加、すなわち印加電圧の増加に対してVOC除去率が単調増加せずにピークを持つ特性があるのは興味深い。一般に、空間の電子密度が上昇すれば、化学反応も促進されるはずであるが、キャピラリー管方式DCコロナ放電の場合、放電電流が増すと、電極間の領域で電子密度が非常に高くなる部分が現れる一方、プラズマの領域としては狭くなるのではないかと考えられる。ちょうど、放電開始電圧付近でのVOC除去率が高くなっているのは、放電の繰り返しが不安定なために多くの放電のパスができ、空気中のガスと反応活性種との接触確率が高くなるためであると考えられる。但し、うまく接触確率の高くなるような状態にできれば非常に短い滞留時間で高除去率が得られることは特長となる。実験ではTCEで80 %の除去率、高濃度トルエン（約2,000 ppm）時に、80 %以上の除去率が得られている。

(d)キャピラリー管方式ACコロナ放電プラズマ反応器

マルチコイル型の場合、滞留時間170 msで500 ppm濃度トルエンに対して除去率80 %が得られた。管長を長くすることで、さらに除去率を向上させることが可能であると考えられる。

(2) エネルギー効率

パルスコロナ方式、パケットベッド方式、キャピラリー管方式（DCタイプ、ACタイプ）の4方式によるVOC除去率およびエネルギー効率の比較をTable 2.7-1に示す。ACパケットベッドとパルス同軸コロナの場合は初期VOC濃度は約200 ppmで、キャピラリー管方式（DCタイプ、ACタイプ）の場合は初期VOC濃度450~620 ppmで行った実験結果の比較である。ACタイプのキャピラリー管方式としてはマルチコイル型のデータを使った。ここで示したエネルギー効率（energy efficiency）は単位電力あたりに処理できるVOC量（重量）を意味している。

Table 2.7-1 各非熱平衡放電プラズマ反応器による
VOC除去率とエネルギー効率

| Reactor | VOC | Flow Rate [L/min] | Initial Conc. [ppm] | Removal Efficiency [%] | Applied Voltage [kV] | Input Power [W] | Energy Efficiency [g/kWh] |
|------------------------|----------|----------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Packed- Bed | Toluene | 0.8 | 229 | 100 | 14 | 4.4 | 9.1 |
| | o-Xylene | 0.7 | 194 | 53 | 14 | 4.4 | 4.2 |
| | TCE | 0.7 | 197 | 44 | 14 | 4.4 | 4.3 |
| Pulsed Corona | o-Xylene | 0.7 | 208 | 87 | 20 | 7.6 | 3.8 |
| | TCE | 0.7 | 190 | 100 | 20 | 7.6 | 5.7 |
| Capillary Tube (DC) | Toluene | 1.0 | 617 | 15 | 4.6 | 9.3 | 2.3 |
| | TCE | 1.0 | 452 | 82 | 16.8 | 16.8 | 7.3 |
| Capillary Tube (AC) | Toluene | 1.0 | 500 | 78 | 4 | 29 | 3.1 |

エネルギー効率は、高濃度のガス（1,000 ppm以上）の一次処理に適用する場合などに重要な指標である。

Table 2.7.1に示されているエネルギー効率の範囲は、2.3~9.1 g/kWhである。運転条件のそろえ方によって、方式間の優越は変動するため、反応器によって特徴的な点のみを挙げる。

- (1)パルスコロナ方式とパケットベッド方式は、VOCの種類やガス流量に対して消費電力の影響はほとんど受けない。
- (2)ACタイプのキャピラリー管方式は他の方式と比較して消費電力が29 Wと大きく、プラズマ化学反応に使われないエネルギーはガスを加熱し、エネルギー効率が低い数値を示していると考えられる。
- (3)DCタイプのキャピラリー管方式によるTCE処理時の消費電力が高い理由は、前述のように、放電開始電圧近傍の電圧値が高く放電電流値の低い状態であるためである。また、運転条件によっては、Fig.2-6-5に見られるように、流量10 L/minのときに、23 g/kWhという高いエネルギー効率を示す可能性を持った方式であるといえる。

(4) Fig. 2.6.5に示されているように、一般的には流量が増加するとエネルギー効率が增加するという傾向が見られる。また、Fig. 2.3.12の結果からは印加電圧を増加させると、エネルギー効率は低下する。これらのことから、エネルギー効率を高めるためには、除去率は低下するが、印加電圧は低く、流量を増やして運転することが有効であることを示している。

(3) 反応二次生成物

次に、各プラズマ反応器による処理後のガスをFT-IR分光分析した結果のスペクトルチャートでのピーク値から、二次生成物の定性的な相対比較を行った (Table 2.7.2)。今回用いた活性炭フィルタの、それぞれの二次生成物に対する吸着効果を右欄に示した。放電様態によって生成物質が大きく異なることがわかる。方式による特徴を示す。

- (1) オゾンが発生する条件ではNOやNO₂は検出されずにHNO₃へと酸化が進んでいる。
- (2) パルス同軸コロナ方式とACタイプのキャピラリー管方式は、顕著にオゾンが発生する。
- (3) DCタイプのキャピラリー管方式は比較的高温となるためオゾンは生成せずに、NO₂が発生する。
- (4) ACパックドベッド方式は微妙な電圧条件や対象VOCによって、オゾン発生とNO_x発生モードが変化する。

Table 2.7.2 非熱平衡放電プラズマ処理による反応二次生成物のFT-IR分光分析結果

| By product | Treated Gas / Plasma Reactor | | | | | | | Effect of AC Filter Treatment [†] |
|-------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|--|
| | o Xylene | | Toluene | | TCE | | | |
| | PB | PC | CT(DC) | CT(AC) | PB | PC | CT(DC) | |
| O ₃ | × | ⊙ | × | ○ | ○ | ⊙ | × | ⊙ |
| CO ₂ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ○ | ○ | ○ | × |
| CO | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| N ₂ O | ⊙ | ⊙ | × | ○ | ⊙ | ⊙ | × | × |
| NO | ○ | × | × | × | × | × | × | ⊙ |
| NO ₂ | ⊙ | × | ⊙ | × | × | × | ⊙ | ⊙ |
| HNO ₃ | × | ⊙ | × | ⊙ | ⊙ | ○ | × | ⊙ |
| HCN | ○ | × | × | × | × | × | × | - |
| HCOOH | × | × | × | ○ | × | × | × | - |
| COCl ₂ | × | × | × | × | ○ | ○ | ○ | ⊙ |
| HCl | × | × | × | × | × | × | ○ | ⊙ |
| Particle | 5.2 ^{**} | 830 | 64 | | 4.5 ^{**} | 0.8 | 11 | |
| 0.3 μm | p/cm ³ | p/cm ³ | p/cm ³ | | p/cm ³ | p/cm ³ | p/cm ³ | |

PB: Packed Bed, PC: Pulsed Corona, CT: Capillary Tube

⊙: Very large peak, ○: Large peak, ×: No detect, -: No data

[†] for right columns / ⊙: Effective, ×: Ineffective, -: No data

^{**} gas and pellet-born particles

2. 7. 3 まとめ

パルスコロナ放電、強誘電体パッドベッド放電、キャピラリー管方式DCコロナ放電、キャピラリー管方式ACコロナ放電の4方式の非熱平衡放電プラズマ反応器を用いて、空气中の低濃度(200 ppm)のVOCを除去する実験を行い、VOC除去率、エネルギー効率、二次生成物についての各方式の性能比較から、次の知見が得られた。

- ・パルスコロナ放電または強誘電体パッドベッド放電反応器を用いた場合、200 ppm程度の低濃度のVOCでも100%近い除去率が得られる。キャピラリー管方式ACコロナ放電で80%の除去率でキャピラリー管方式DCコロナ放電も運転条件が合致すれば、すなわちプラズマ領域がうまく流域に広がれば80%の除去率が達成できる。
- ・エネルギー効率は、除去対象システムの要求能力に依存する。すなわち除去率を要求する場合は印加電圧が高く必要となり、また滞留時間も長くなる(=処理流量が少なくなる)ため、エネルギー効率は低くなる方向になる。逆にいえば、エネルギー効率を上げるためには除去率を低くする条件に設定することになる。
- ・二次生成物は方式によってオゾンと窒素酸化物についての差異が顕著であった。パルスコロナ放電とキャピラリー管方式ACコロナ放電はオゾンを高濃度に発生し、キャピラリー管方式DCコロナ放電はNO₂を発生し、オゾンは発生しない。強誘電体パッドベッド放電は運転状態によりNO₂を発生したりオゾンを発生したりする場合がある。また、有害な二次生成物は後段に吸着フィルタを設けることにより除去できる。ただし、COについては処理VOC濃度が高くCOの収率が高い場合は処理が必要となる。

2. 7. 4 空気浄化技術への適用性

最適な実用先として、総じて低濃度(50~200 ppm)の排気システムへの可能性は高い。ただし、対象VOCが芳香族炭化水素の場合、多くの粒子が発生するためエアフィルタなどの除塵装置が必要となろう。また、特に塩素化合物の処理のときは毒性のある二次生成物の存在が確認されており、別途除去用の吸着材または触媒が必要となる。

作業環境などで、循環空気の処理として用いる場合は、同様に吸着材または触媒を設けてオゾン、その他の有害物質のを除去する必要がある。ただし生成CO濃度が高い場合(>10 ppm)は使用は難しい。

第2章の参考文献ノ引用文献

- 1) Chang, J. S., Lawless, P. A. and Yamamoto, T., Corona discharge processes, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 19, pp.1152-1167, (1991).
- 2) 水野彰, 清水一男, 放電プラズマによる排気ガス処理技術, 1993年静電気学会シンポジウム講演論文集, pp.21-39, (1993).
- 3) Kamase, Y., Nagahama, T. and Mizuno, A., Removal of ethylene by streamer corona discharge, *Conf. Rec. IEEE IAS Annu. Mect.*, pp.747-751, (1991).
- 4) Yamamoto, T., Ramanathan, K., Lawless, P. A., Ensor, D. S., Newsome, J. R., Ramsey, G. H. and Plaks, N., Control of volatile organic compounds by an AC energized ferroelectric pellet reactor and a pulsed corona reactor, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 28, pp.528-534, (1992).
- 5) Donohoe, K., Shair, F. H. and Wulf, O. R., Production of O_3 , NO and N_2O , in a pulsed discharge at 1 atm, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 16, pp.208-215, (1977).
- 6) Evans, D., Coogan, J. J., Anderson, G. K., Rosocha, L. A. and Kushner, M. J., Plasma remediation of trichloroethylene in silent discharge plasmas, *J. Appl. Phys.*, 74, pp.5378-5386, (1993).
- 7) Chang, J. S., Urashima, K. and Ito, T., Mechanism of non-thermal plasma treatment of volatile organic compounds in dry air, *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VI*, D.W. Tedder, Ed., ACS Press, Atlanta, pp.203-206, (1994).
- 8) Chang, M. B., and Lec, C. C., Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasma, *Environ. Sci. Technol.*, 28, pp.181-186, (1995).
- 9) Yamakuma, S., Osawa, A., Kodama, T. and Tabata, Y., Detoxification of hazardous gaseous substances by discharge plasma-decomposition of aromatic organic solvents by surface discharge plasma, *Res. Rep. Res. Inst. Ind. Safety*, R11S-RR-92, pp.157-166, (1993).
- 10) Oda, T., Takahashi, T., Nakano, H. and Masuda, S., Decomposition of fluorocarbon gaseous contaminants by surface discharge induced plasma chemical processing, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 29, pp.787-792, (1993).
- 11) Masuda, S., Hosokawa, S., Tu, X. L., Sakakibara, K., Kitoh, S. and Sakai, S., Destruction of gaseous pollutants by surface induced plasma chemical process (SPCP), *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 29, pp.781-786, (1993).
- 12) Nunez, C. M., Ramsey, C. H., Ponder, W. H., Abbott, J. H., Hamel, L. E. and Kariher, P. H., Corona destruction: an innovative control technology for VOCs and air-toxic, *Air Waste*, 43, pp.242-247, (1993).
- 13) Otani, Y., Emi, H., Moi, J. and Nishino, H., Fundamental study on the simultaneous removal of gaseous and particulate matters in room environment by fibrous filter, *J. Aerosol Sci.*, 22, S793-S796, (1991).
- 14) Bromberg, L., Cohn, D. R., Koch, M., Patrick, R. M. and Thomas, P., Decomposition of dilute concentrations of carbon tetrachloride in air by an electron-beam generated plasma, *Phys. Letter A*, 173, pp.293-299, (1993).
- 15) Hsiao, M. C., Merritt, B. T., Penetrante, B. M., Vogtlin, G. E. and Wallman, P. H., Plasma assisted decomposition of methanol and trichloroethylene in atmospheric pressure air streams by electrical discharge processing, *J. Appl. Phys.*, 78, (1995).

- 16) 人塚馨, 雪竹次太, 下田誠, コロナ放電場における一酸化窒素の酸化特性, 静電気学会誌, 9, pp.346-351, (1985).
- 17) Tokunaga, O. and Suzuki, N., Radiation chemical reactions in NO_x and SO_x removals from flue gas, Radiat. Phys. Chem., 24, pp.145-165, (1984).
- 18) Penetrante, B. M., Hsiao, M. C., Kuthi, A., Burkhart, C. P. and Bayless, J. R., Basic energy efficiency of plasma production in electrical discharge and electron beam reactors, Proc. NEDO Symp. on Non-Thermal Discharge Plasma Technology for Air Contaminant Control 1996, pp.69-87, (1996).
- 19) Mizuno, A., Clements, J. S. and Davis, R. H., A device for the removal of sulfur dioxide from exhaust gas by pulsed energization of free electrons, Conf. Rec. IEEE IAS Annu. Mect., pp.1015-1020, (1984).
- 20) Masuda, S. and Nakao, H., Control of NO_x by positive and negative pulsed corona discharges, Conf. Rec. IEEE IAS Annu. Mect., pp.1173-1182, (1986).
- 21) 恩田和夫, 春日康弘, 加藤健, 谷本充司, 藤原正純, 神木正行, 放電法による脱硫・脱硝に関する研究, 平成6年度環境保全研究成果集, 環境庁編, 30-1-12, (1995).
- 22) Vogtlin, G. E. and Penetrante, B. M., Pulsed corona discharge for removal of NO_x from flue gas, NATO ASI Series G 34(B), Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, pp.187-198, (1993).
- 23) Dinelli, G., Civitano, L. and Rea, M., Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NO_x and SO_x from flue gas, IEEE Trans. Ind. Appl., 25, pp.535-541, (1990).
- 24) Mizuno, A., Chakrabarti, A. and Okazaki, K., Application of corona technology in the reduction of greenhouse gases and other gaseous pollutants, NATO ASI Series G 34(B), Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, pp.165-185, (1993).
- 25) Ohkubo, T., Kanazawa, S., Nomoto, Y., Chang, J. S. and Adachi, T., NO_x removal by a pipe with nozzle-plate electrode corona discharge system, IEEE Trans. Ind. Appl., 30, pp.856-861, (1994).
- 26) Urashima, K., Chang, J. S. and Ito, T., The effect of ammonia mixing concentration on the reduction of NO_x in a combustion flue gas by superimposing surface/silent discharge plasma reactor, 放電プラズマによるガス状環境汚染物質の処理技術に関する総合的研究平成6年度研究成果報告書, pp.59-68, (1994).
- 27) Rosocha, L. A., Anderson, G. K., Bechtold, L. A., Coogan, J. J., Heck, H. G., Kang, M., McCulla, W. H., Tennaunt, R. A. and Wantuck, P. J., Treatment of hazardous organic wastes using silent discharge plasmas, NATO ASI Series G 34(B), Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, pp.281-308, (1993).
- 28) Chang, J. S., The role of H₂O and NH₃ on the formation of NH₄NO₃ aerosol particles and de-NO_x under the corona discharge treatment of combustion flue gases, J. Aerosol Sci., 20, pp.1089-1097, (1989).
- 29) Coogan, J. J., Anderson, G. K., Kang, M., Piccola, J. P. and Rosocha, L. A., Silent discharge plasma destruction of hazardous wastes, Proc. 1st Int. EPRI/NSF Symp. Adv. Oxid., 2, pp.415-431, (1993).
- 30) Mizuno, A. and Ito, H., An electrostatic precipitator using a ferroelectric pellet layer for particle collection, Conf. Rec. IEEE IAS Annu. Mect., pp.1106-1112, (1986).
- 31) Opalinska, T., Szymanski, A., Sabadil, H. and Wagner, H. Z., Ozone synthesis in an electrical discharge between ferroelectric electrodes at atmospheric pressure, Contrib. Plasma Phys., 29, pp.1-9, (1989).

- 32) Yamamoto, T., Lawless, P. A., Owen, M., Ensor, K. D. S. and Boss, C., Control of volatile organic compounds by a pulsed corona reactor and a packed bed reactor, NATO ASI Series, G 34(B), Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, pp.233–237, (1993).
- 33) Jorgan, K., Mizuno, A., Yamamoto, T. and Chang, J. S., The effect of residence time on the CO₂ reduction from combustion flue gases by an AC ferroelectric packed bed reactor, IEEE Trans. Ind. Appl., 29, pp.876–881, (1993).
- 34) Zhang, R. H., Yin, Y., Yamamoto, T., and Bundy, D. S., Control of ammonia and odors in animal houses by a ferroelectric plasma reactor, Conf. Rec. IEEE IAS Annu. Meet., pp.1545–1549, (1994).
- 35) Yamamoto, T., Mizuno, K., Tamori, I., Ogata, A., Nifuku, M., Michalska, M. and Prieto, G., Catalysis-assisted plasma technology for carbon tetrachloride destruction, Conf. Rec. IEEE IAS Annu. Meet., pp.1556–1562, (1994).
- 36) Kohno, H., Honda, S., Yamamoto, T., Chang, J. S. and Berezin, A. A., Generation of aerosol particles by spark discharges in a capillary tube under air flow with trace volatile organic compounds, J. Aerosol Sci., 25, S41–S42, (1994).
- 37) Palotai, T. and Chang, J. S., Reduction of CO₂ from combustion gases by a capillary tube reactor with repeated spark discharges, Proc. 2nd Int. Symp. High Pressure Low Temp. Plasma Chem., pp.143–148, (1989).
- 38) Chang, J. S., Kohno, H., He, W., Berezin, A. A., Looy, P. C., Iijima, K., Honda, S., Matsumoto, Y. and Shibuya, A., Dissociation of methane by atmospheric glow discharges in a capillary tube plasma reactor, Proc. 4th Int. Symp. High Pressure Low Temp. Plasma Chem., pp.172–177, (1993).
- 39) Miziolek, A. W., Herron, J. T., Mallard, W. G., Hudgens, J. W., Green, D. S., Tsang, W. and Chang, J. S., Importance of chemistry in non-thermal plasma control of volatile organic compounds and air toxics, Proc. ELMECO Meet., pp.65–71, (1994).

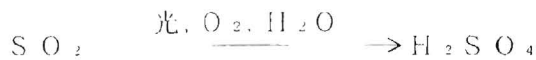
3.1 ガス状汚染物質の粒子化反応

従来より、大気化学において、人間活動を発生源とする窒素酸化物、二酸化硫黄やガス状炭化水素などの汚染物質がエネルギーの高い紫外域の太陽光を受けて光化学反応を起こし、人体に健康被害をもたらすオゾンやPAN（ペルオキシアセチルナイトレート）などの所謂オキシダントを生成することが知られている。この一連の大気化学反応における生成物の中には、硫酸や硝酸がミスト化したもの、あるいはジカルボン酸などの炭化水素由来と推定される低揮発性の有機化合物から構成される一次粒子も含まれている¹⁾。その粒子化反応機構は大気環境化学の観点から、実測およびチャンバ実験などの形で研究されてきている。現在、知られているガス状物質の粒子変換機構には次のようなものがある²⁾。

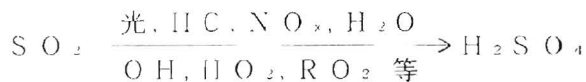
1) SO_xの水和によるミスト化あるいは塩基性化合物との中和反応による塩生成

・均一相反応

a) 直接的な光化学反応

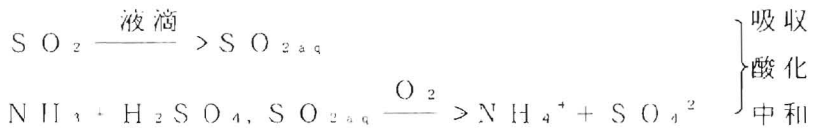


b) 間接的な光化学反応

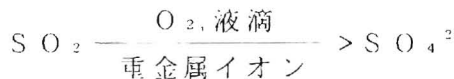


・不均一相反応

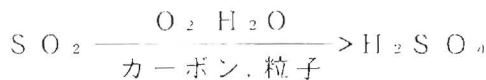
a) 液滴中での酸化



b) 液滴中での接触酸化



c) 粒子表面での接触酸化



2) NO_xの水和によるミスト化あるいは塩基性化合物との中和反応による塩生成

・均一相反応

a) 無機塩生成



b) 有機塩生成



・不均一相反応

a) 液滴反応

b) 粒子表面での接触酸化

3) 炭化水素の酸化による粒子生成

・均 相反応

a) OHやO₃による低蒸気圧有機物質への酸化

大気に存在する粒子状物質のうち、その全重量の約30%を占める³⁾有機物質のかなりの割合が二次粒子、すなわち直接粒子として大気に放出されるのではなく大気中で変質し粒子となった成分からなっている⁴⁾。実際の大气における光化学反応によって二次的に生成したと考えられる有機粒子状物質の同定を行った研究からはアジピン酸、グルタル酸などの低揮発性の α, ω -二官能基型化合物が相当量の割合を占めていることが示されている⁵⁻⁶⁾。これらはシクロアルケン類の酸化生成物であることから、大気中で生成する一次有機粒子状物質の由来として、シクロアルケンの光化学反応の研究が多くなされてきている⁷⁻¹¹⁾。シクロアルケンにはオゾンとの反応性が高く、また、生成した有機粒子状物質であるジカルボン酸類の飽和蒸気圧が非常に低く容易に粒子化すること¹²⁾からくるものである。また、窒素酸化物は大気中の光化学反応でオゾンを生成する重要な化学種であることから、シクロアルケン-N₂O_x-空気系での光化学反応の研究が多くなされてきた¹³⁻¹⁴⁾。一方、大気中に比較的高濃度存在する芳香族炭化水素類¹⁵⁾についての研究では、OHラジカルとの反応が支配的な開始反応で、最終的には置換基として1つないし複数のホルミル基、カルボキシル基、ニトロ基を有するベンゼン誘導体が生成すると報告されている¹⁶⁾。しかしながら、それらはあくまで大気汚染防止の観点から実際の大气中での光化学反応を明らかにする目的で実施されたもので、ガス-粒子変換を積極的に空気浄化技術として利用するために行ったものではなかった。この光化学反応によるガスの粒子化を空気浄化技術として応用することを考えた場合、もっとも問題となるのは反応時間の短縮である。この解決策として、光源にエネルギーの高い低波長を有するUVランプを用いることにより、反応の促進が計れる。オゾンを生成する低波長(184.9 nm)を有するUV光を利用し、アンモニアや硫化水素などの悪臭物質の除去の研究報告があるが¹⁷⁾、他の研究例は少ない。

3. 2 研究目的と本章の構成

3. 2. 1 研究目的

本章では反応活性種を用いて空気浄化を行う技術の一つとして、実際の大气環境で生じている、窒素酸化物、硫黄酸化物や炭化水素などのガス状物質が光化学反応により粒子化することをヒントに、太陽光の代わりに184.9 nm波長を有するUVランプを用いて、ガス状汚染物質を積極的に粒子化し、粒子捕集用のエアフィルタにより粒子状汚染物質と同時にガス状汚染物質を除去するという新しい空気浄化技術の特性を把握することを目的としている。処理対象ガスの除去率、粒子生成数、また、実用性の評価のために複合酸化金属オゾン分解触媒と組み合わせて用いたときのオゾン除去率とガス除去率を測定し、性能を評価する。

処理対象ガスは、大都市の交通量か過密な場所などで高濃度値を示している窒素酸化物および炭化水素とした。窒素酸化物には自動車排ガスを主な排出源としているNO_xを、炭

化水素には既往の研究から微粒子化を生じやすいことが知られているシクロヘキセンおよび人気汚染物質として大気への排出規制の対象となるベンゼンとトルエン、オルトキシレンを用いる。処理ガスの濃度レベルは数ppmとし、実際の系に近づけるためNOと炭化水素を両方含んだ系に対する実験とした。

3. 2. 1 本章の構成

第3章は、全7節からなる。

「3. 1 ガス状汚染物質の粒子化反応」では、大気環境で生じているガス状物質の粒子化反応に関する既往の研究を紹介し、ガス-粒子変換が新しい空気浄化技術として利用できることを示し、一方、高エネルギーの波長を持つUVランプ照射による空気浄化技術の例は非常に少なく、新たに研究すべき余地が多いことを述べる。

3. 2 研究目的と本章の構成 では、研究の着眼点と、新しい空気浄化技術として利用するための除去対象ガスを示し、複合酸化金属オゾン分解触媒と組み合わせた実験で、実用上のシステムとしても評価することを述べる。

「3. 3 UV照射による粒子生成比較実験」では、NO-シクロヘキセン 空気系への実験で、184.9 nmの波長を持つUV照射によりガスの粒子化が非常に促進されることをオゾンと混合させた場合と、さらに波長が253.7 nmのUV光を照射させた場合と比較して評価する。

「3. 4 NO-シクロヘキセン 空気系におけるUV照射」では、既往研究で粒子化し易いと分かっているシクロアルケンを用いてNO除去率、シクロヘキセン除去率と生成粒子数を湿度条件を変化させて計測し、この系における湿度の影響を示す。

「3. 5 NO-BTX-空気系におけるUV照射」では、シクロヘキセンより粒子化しにくい芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン）を用いて、ガス除去率と対象ガスの化学的性質からOHラジカルとそのガスとの反応性が除去率に大きく関係していることを示す。

3. 6 UV照射と触媒との組み合わせによるガス浄化」では、実用化システムを考えて、UV照射と複合酸化金属触媒を組み合わせたシステムについて実験し、そのガス除去性能測定結果を、触媒の吸着材としての働きから説明する。

「3. 7 第3章のまとめ」では、実験で得られた除去率、生成粒子粒径分布に対するガス種や湿度の影響についてまとめて述べ、本方式の空気浄化技術としての適用性について触れる。

3. 3 UV光照射による粒子生成比較実験

3. 3. 1 目的

本研究では、空気浄化技術として光化学反応によるガス-粒子変換機構を利用するため、実験装置は連続系とし、また反応性を高めるために主波長として253.7 nmと184.9 nmを有する高出力のUVランプを採用している。しかし、光照射によるガス-粒子変換機構についての既往の研究はほとんどが大気中での光化学反応の解明を目的としているため、照射光には184.9 nmの低波長は含まれていない。そこで、184.9 nmを有するUV光を用いる効果を確認するために、処理対象空気流にオゾンを導入して反応させる方法、オゾンを導入しかつ253.7 nmのUV光を照射する方法の合わせて3通りについて粒子生成の比較実験を実施する。処理対象として、既往の研究⁹⁻¹¹⁾から大気中、光化学反応による微粒子化がわかっているシクロヘキセンを用いた。

3. 3. 2 実験装置

(1) 実験装置

Fig. 3.3.1に実験装置のフロー図を示す。圧縮空気を冷却・除湿した後、活性炭フィルタとHEPAフィルタで処理した乾燥空気（水分含有量1,000 ppm、相対湿度約4 %RH）に高濃度圧縮容器詰標準ガス（NO：490 ppm、N₂バランス；シクロヘキセン：500 ppm、N₂バランス、日本酸素製）をそれぞれの容器から流量調整して混合し、反応容器に導入する。導入されたガスは容器内のUVランプでUV光を照射されたのち、容器から排出される。反応容器は内径210 mm、外径250 mmで長さ750 mmのパイレックスガラス管と、その両端を挟んだテフロン板からなる内容積約25 Lの円筒管である。長さ580 mmのU字状の高出力タイプのUVランプ（ランプ出力：65 W、253.7 nm UV光照射度：15.0 mW/cm²/5cm）を用い、容器の中央に設置した。主波長に184.9 nmと253.7 nmを有するUVランプ（三共電気：GUL65SHZ）と253.7 nmのみを主波長とするUVランプ（三共電気：GUL65SH）を用いた。また、UVランプ（GUL65SHZ）はオゾナイザとしても用いた。

(2) 成分分析

生成微粒子の粒径分布の測定については、小粒径範囲（7 nm～300 nm）ではDMA（TSI：Model 3071）で分級し、CNC（TSI：Model 3022）で計数した。また、粒径の大きい範囲（65 nm～1,000 nm）では光散乱式粒子計数器（PMS：HS LAS）を用いて計測した。なお、光散乱式粒子計数器（以下OPCと略す）使用に当たっては、粒子数濃度に応じて清浄空気による希釈を行った。また、生成微粒子の総数の計測にCNCを用いた。

ガス成分については、NO_x濃度はNO_x計（日本サーモエレクトロン：Model 42）、オゾン濃度はオゾン計（荏原実業製：EG 2001）でモニタリングし、シクロヘキセン濃度はガスクロマトグラフ（島津製作所：GC 14A、検出器：FID）、パックドカラム（信和化工：SBS-200(3m)）を用いて計測した。

(3) NO_xとシクロヘキセンの除去率の測定

処理対象ガスの濃度は高濃度圧縮容器詰めNOとシクロヘキセン標準ガスと空気の流量比から計算して調製し、Fig. 3.3.1に示した光化学反応器出口において実際に測定したUVランプ点灯前後のNO_xとシクロヘキセンの測定値から求めた減少率をそれぞれの除去率と定義した。

3.3.3 結果と考察

処理ガスの条件は、NO濃度10 ppm、シクロヘキセン濃度10 ppm、流量5 L/min~25 L/min（滞留時間4.9~1.2 min）とした。

Fig. 3.3.2に滞留時間に対するNO_x除去率と、反応容器出口のオゾン濃度の変化を示す。滞留時間1.2minで72%、4.9minで85%の高いNO_x除去率が得られている。オゾン濃度とNO_x除去率にはよい正の相関がある。一方、184.9 nmの波長を有さないUV光の照射のみでの実験においては、NOの一部（1~6%）がNO₂に変換されるに過ぎず、NO_x濃度の減少は高々1%であった。反応容器内壁の白色の付着物を純水で洗い流し、イオンクロマトグラフで分析した結果、NO₃が検出された。このことから、NOは酸化反応が進み、一部はHNO₃のミストとなり、系内に捕集されていることがわかる。また、いずれの条件においても、処理ガス中からはシクロヘキセンは検出されず、除去率は100%であった。シクロヘキセンはオゾンとの反応性が高く³、高濃度（数百ppm）のオゾンが存在すると、分解や有機エアロゾル化が著しく進むためであると考えられる。

Fig. 3.3.3に生成粒子の粒径分布を示す。流量希釈倍率167倍で、OPCで計測し、換算したものである。UV光照射により生じた微粒子の粒径モードは0.4 μm付近で、これは一般大気塵の0.1 μm付近と比較してもかなり大粒径側に位置しているといえる。HCを含んだガスにおいては、有機硝酸塩生成からエアロゾル化するか、オゾンや短波長184.9 nmの照射により有機エアロゾル化した一次核粒子が核となり、その表面に硝酸ミストが拡散付着凝縮し、成長していると考えられる。

UV光の照射の効果を確認するため、処理ガスにUV光を照射せずオゾンのみを混合した場合、およびオゾンガスを混合した処理ガスに、主波長として253.7 nmのみを有するUV光を照射した場合の生成微粒子総数をCNCで測定した結果をFig. 3.3.4に示す。比較データとして、波長184.9 nmを有するUVランプを照射したときの生成微粒子総数も示す。オゾンのみを混合させた暗反応の場合、5 L/minの場合を除いて、容器内での滞留時間の短いときの生成微粒子数はUV光の照射と併用したときの方が5倍以上になっている。このことから、微粒子の生成にUV光照射が大きく寄与していることがわかる。さらに、波長184.9 nmのUV光の照射はオゾンと253.7 nmUV光照射の場合の2倍以上のエアロゾルを生成していることから、反応促進にとって重要であることがわかった。

3.3.4 まとめ

- (1)NO シクロヘキセン-空気系（水分含有量1000 ppm）に波長184.9 nmを有するUV光を照射した場合、約1分間の反応容器内滞留時間で、シクロヘキセンは100%除去され、70%以上のNO_x除去効率が得られた
- (2)除去されたNO_xは硝酸ミストとして系内へ付着するか、オゾンとシクロヘキセンとの

反応による有機硝酸塩生成、あるいは有機エアロゾル表面への付着によりエアロゾル化していると考えられる。

(3) オゾン混合せずに184.9 nmを主波長とするUV光のみを照射した場合の生成粒子数が、処理ガスにオゾンのみを混合させた場合や、さらに主波長として253.7 nmのみを有するUV光を照射した場合と比べて非常に多かったことから、エアロゾルの生成には、(1)以外に波長184.9 nmのUV光照射あるいはOHラジカルが寄与していることがわかった。また成長にはシクロヘキセンの存在が大きく寄与していると考えられる。よって、流通系での反応を効率的に促進させるためには、波長184.9 nmを出力波長に有するUVランプを使用することが最適であると考えられる。

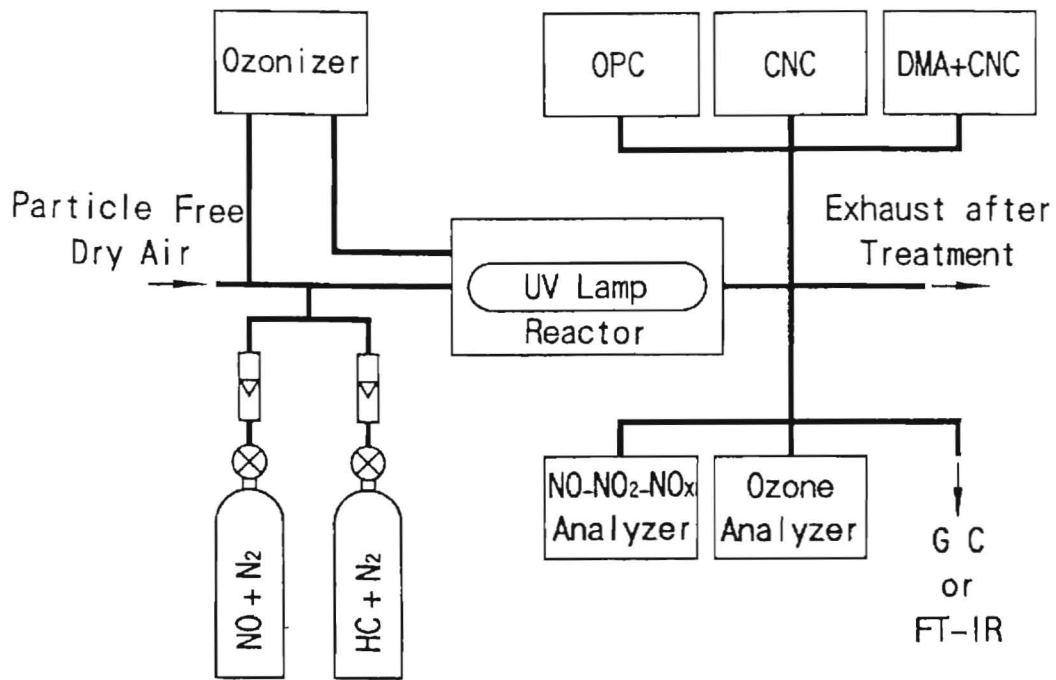


Fig. 3.3.1 UV 光照射による粒子生成比較実験装置フロー図

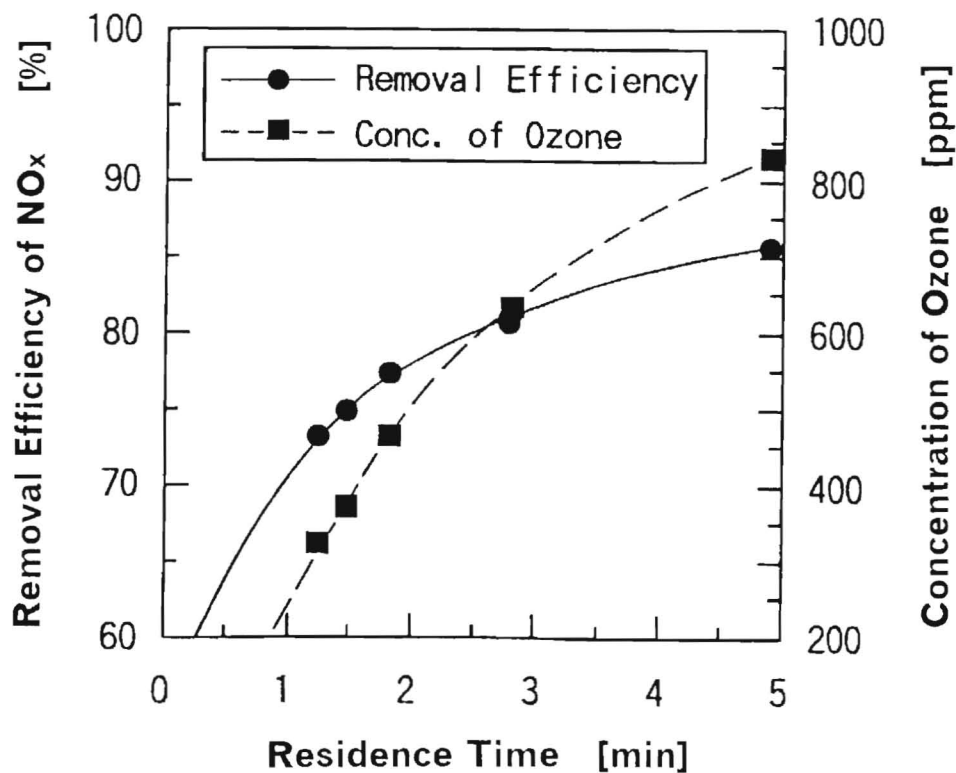


Fig. 3.3.2 NO-シクロヘキセン-空気系へのUV 光照射によるNO_x除去率と生成オゾン濃度

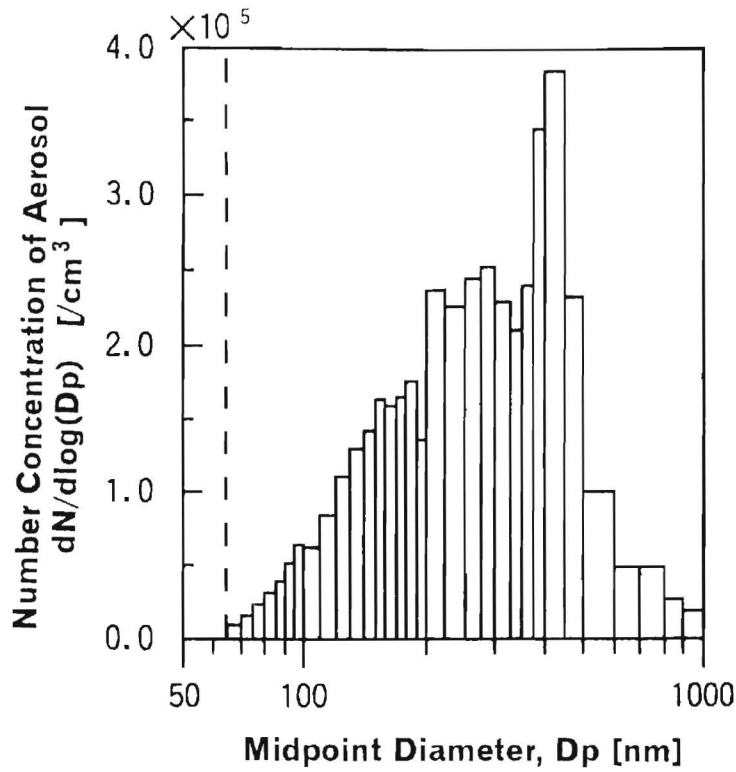


Fig. 3.3.3 NO-シクロヘキセン-空気系へのUV照射による生成粒子粒径分布

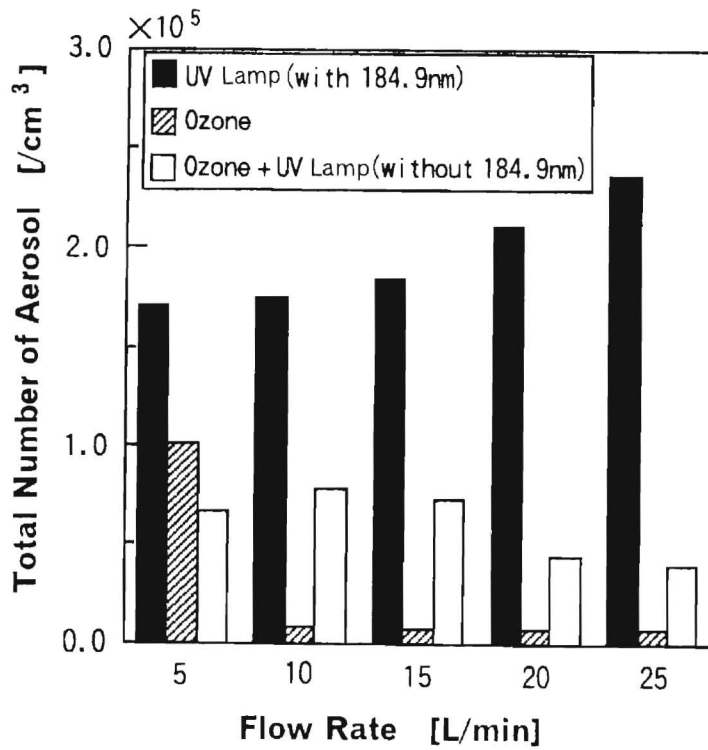


Fig. 3.3.4 NO-シクロヘキセン-空気系へのUV照射による生成粒子総数の処理システムによる比較

3. 4. N O シクロヘキセン 空気系におけるUV照射

3. 4. 1 目的

主波長に253.7 nmと184.9 nmを有する高出力(65 W)のUVランプを用いることにより、N O シクロヘキセン-空気系の流通系においてガスの微粒子化が有効に促進されるという結果が得られたが、発生オゾン濃度が数百ppmと高く、また流量に対して運転電力が過大であったため、実際の系への適用を考えて、低電力(6 W)のUVランプを使用した流通反応系について、ガス除去性能に与える影響因子を把握するための実験を実施した。処理対象ガスは同様にN O -シクロヘキセン 空気系とした。

3. 4. 2 実験装置

(1) 実験装置

Fig. 3. 4. 1に実験装置フロー図を示す。供給空気には、圧縮空気を冷却・除湿した後、活性炭フィルタにより炭化水素を除去し、HEPAフィルタにより粒子状物質を除去したものをを用いた。供給空気の一部を温度調整した純水中に導入し加湿した。N O及びシクロヘキセンは、それぞれ高濃度圧縮容器詰め標準ガス(N O : 490 ppm, N₂バランス; シクロヘキセン : 500 ppm, N₂バランス, 日本酸素製)から供給して調製した。なお、Fig. 3. 4. 1中のHCガス発生器は、高濃度圧縮容器詰め標準ガスが得られない場合のための対象とするHCの発生装置である。

反応器の概略図をFig. 3. 4. 2に示す。容器部分は内径210 mm、外径250 mmで長さ750 mmのバイレックスガラス管と、その両端を挟んだテフロン板からなる内容積約25 Lの円筒管である。反応容器のガス入口直後には整流板を設け、容器内の流れの均一化を計っている。UVランプは主波長185 nmと254 nmを有する出力6 W(三共電気: GL6ZII)のものを、容器管長を3分割した中段と後段に5本ずつ設置しており、今回は、後段中央の1本のみを点灯させて実験した。

(2) 成分分析

空气中ガス成分で、N O_x濃度はN O_x計(Thermo Electron: Model 42)により、オゾン濃度はオゾン計(荏原実業: EG 2001)によりモニタリングし、炭化水素(シクロヘキセン)濃度はガスクロマトグラフ(島津製作所: GC 14A、検出器: FID)、パケットカラム(信和化工: SBS-200(3m))を用いて計測した。また、生成粒子はDMA(TSI: Model 3071)で分級した後、CNC(TSI: Model 3022, 粒径7nm以上)で計数した。さらに、反応生成物の分析にはFT-IR(日本バイオラッドラボラトリーズ: FTS-40A)を用いた。この際、生成した粒子状物質は石英フィルタで捕集した後、四塩化炭素で抽出し、セル長0.1 mmの液体セルを用いて、FT-IRスペクトルを測定した。また、ガス状の反応生成物には10 m長光路ガスセル(Infrared Analysis: M4 10)を用いた。

(3) N O_xとシクロヘキセンの除去率の測定

処理対象ガスの濃度は高濃度圧縮容器詰めN Oとシクロヘキセン標準ガスと空気の流量

比から計算して調製し、Fig. 3.4.1に示した光化学反応器出口において実際に測定した。UVランプ点灯前後のNO_xとシクロヘキセンの測定値から求めた減少率をそれぞれの除去率と定義した。

3.4.3 実験結果

(1) NO_x 空気系におけるNO_x除去率に対する湿度の影響

本研究における共通の実験条件は、初期NO濃度4~5 ppm、流量5 L/minとし、必要に応じて水分や炭化水素を加えた。まず、炭化水素を含まないときの、UV照射によるNO_x除去率に及ぼす湿度の影響について調べた。Fig. 3.4.3にその結果を示したが、オゾン濃度の変化も併せて示しておいた。

湿度の増加に従い、NO_x除去率が増加し、オゾン濃度は減少した。特に、湿度が15~25 %RH（水分濃度3.700~6.200 ppm）の間において、NO_x除去率は急激に変化した。また、Fig. 3.4.4にはDMA-CNCで測定した生成粒子数の粒径分布を示した。湿度が増加するに従って、生成粒子数の増加が観察されたが、粒径の成長は顕著には現れなかった。

また、UV光照射時に反応器の二次側で処理ガス中の粒子をフィルタで捕集した後、そのフィルタの付着粒子を純水に溶解させ、イオンクロマトグラフで分析した結果、NO_xが確認された。

(2) NO_x シクロヘキセン 空気系におけるNO_x、シクロヘキセン除去率に対する湿度の影響

NO_xおよびシクロヘキセン蒸気（5 ppm）を含んだ空気にUV光を照射したときの成分ガス（NO_xおよびシクロヘキセン）除去率および生成粒子数に与える湿度の影響について調べた。初期NO濃度は4~5 ppm、流量は5 L/minであり、(1)に示したNO_x 空気系と同様の条件である。Fig. 3.4.5に湿度（水分濃度）に対するシクロヘキセンの除去率とNO_x除去率の変化を示す。シクロヘキセンの濃度は湿度によらずガスクロマトグラフの検出限界値以下で、除去率は100±3（%）に達した。一方、NO_x除去率は、湿度の増加に伴って増加していたが、シクロヘキセンを含まないときと比較すると除去率の低下が見られた。

生成粒子の粒径分布をFig. 3.4.6に示す。Fig. 3.4.4に示したシクロヘキセンを含まない場合と比較して生成粒子の粒径が大きくなっていることがわかった。さらに、湿度の増加に応じて、生成粒子数が著しく増加することも確認できた。

さらに、同じく初期NO濃度は4~5 ppm、流量は5 L/minの条件で、初期シクロヘキセン蒸気濃度が0.075~4.2 ppmの範囲について、成分ガス除去率と生成粒子数への湿度影響について実験で調べた。Fig. 3.4.7に初期シクロヘキセン蒸気濃度に対するNO_x除去率を示す。この結果でも湿度の高い方がNO_x除去率が高いという傾向が見られた。また、初期ベンゼン蒸気濃度の増加に伴いNO_x除去率は低下している。なお、シクロヘキセン除去率はいずれの条件においても100%であった。

Fig. 3.4.8に初期シクロヘキセン蒸気濃度に対する生成粒子数粒径分布の変化を示す。シクロヘキセン蒸気濃度が増加するにつれて生成粒子数が増加するし、同時に、粒径も大きくなる傾向にあることがわかる。

また、流量は5 L/min、初期NO濃度4 ppmでクロヘキセンの濃度を103 ppmに高めて、ガス状二次生成物を定性的に確認する実験を行った。このときの湿度は4 %RH以下とした。その処理ガスのFT-IR分光分析スペクトルと処理前のガスの分析スペクトルの差分スペクトルをFig. 3.4.9に示す。明らかな二次生成物として、 O_3 、 CO_2 、 CO とともに $HCHO$ と $HCOOH$ が確認できる。参考のため、ホルムアルデヒドと蟻酸のスペクトル波形を示す。

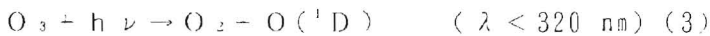
3.4.4 考察

(1) NO-空気系での粒子生成

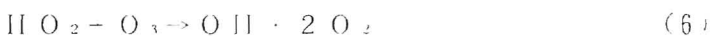
NO-空気系における生成粒子は、硝酸ミスト(HNO_3) $_n$ (H_2O) $_m$ を核とした、均相核生成による物質であると考えられる。その反応経路での、水分の与える影響を考察する。

(1) オゾンおよびOHラジカルの生成過程

短波長185 nmを発生するUVランプを使用しているため、酸素分子の直接光解離からオゾンが生成される[Eqs. (1), (2)]。オゾンが再び光解離する際に生成される活性酸素 $O(^1D)$ が水と反応することにより、OHラジカルが生成される[Eqs. (3), (4)]。

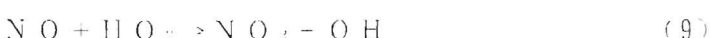


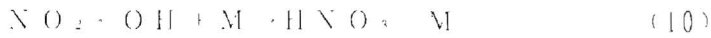
生成したOHラジカルはチェーンキャリアとなり、さらにオゾンとの連鎖反応を進め[Eqs. (5), (6)]¹⁵⁾、凝定常状態でのオゾンの濃度を低下させる。



(2) NOの酸化水和過程¹⁶⁾

NOは O_3 、酸素原子や HO_2 により NO_2 へと容易に酸化される[Eqs. (7), (8), (9)]。これとOHラジカルとの反応により、さらに硝酸へと酸化される[Eq. (10)]。また、 NO_2 が酸素原子や O_3 により NO_3 や N_2O_5 へとさらに酸化し[Eqs. (11), (12), (13)]、それがアルデヒドなどの炭化水素(RH)や水と反応して硝酸を生成する[Eqs. (14), (15)]反応経路がある。但し、 NO_3 は光分解されやすいため¹⁷⁾、UV光照射下では、 NO_3 のRHとの反応[Eq. (14)]や N_2O_5 を介しての反応[Eqs. (13), (15)]への寄与は小さくなり、よって、 NO_2 とOHラジカルによるもの[Eq. (10)]が主たる硝酸生成反応となると考えられる。





(3) 核生成過程

硝酸分子は他の硝酸分子や水分子と結合し、硝酸ミスト核を形成する[Eq. (16)]。



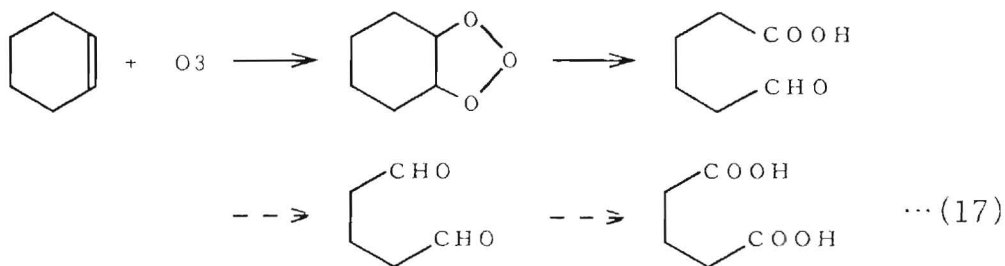
一連の反応の中で、水分子の果たす役割は重要で、硝酸の生成[Eq. (10)]を促進させるためのOHラジカルの供給源[Eq. (4)]、および異分子核形成時の水分子[Eq. (16)]の供給源となっている。

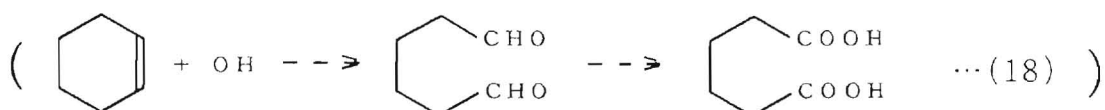
Fig. 3.4.3とFig. 3.4.4に示した結果は、水分子の増加に伴い生成したOHラジカルが触媒的にO₃を分解し[Eqs. (5), (6)]、見掛けのオゾン濃度を減少させ、さらに、HNO₃形成の促進とH₂O濃度の増加により、異分子核生成が促進され、生成粒子数を増加させたものと考えることにより、論理的に説明できる。また、Fig. 3.4.4から粒径モードは湿度が増加するに従い、20 nmから30 nmへと大きくなっており、生成粒子が凝集成長している様子がわかる。Fig. 3.4.3のNO_x除去率の変化と比較して、生成粒子の増加が大きい理由は、水分濃度の増加により気相の硝酸がミスト化[Eq. (16)]する割合が大きく増加しているためではないかと推察される。

(2) NO-シクロヘキセン-空気系での粒子生成

(1) シクロヘキセンおよびNO_xの除去率

シクロヘキセンは、OHよりもむしろオゾンとの反応性が高く、二重結合が比較的容易に開環し、低揮発性のジカルボン酸類へと酸化が進む[Eq. (17)]²¹⁾ため、低湿度時でも除去率が十分高く、そのために、除去率への湿度の顕著な影響は現れなかったものと推定される。





方、 NO_x の除去率が、シクロヘキセンを含まない場合と比較して低下しているのは、 OH ラジカルに対する NO_x とシクロヘキセンの競争反応が起こっているためであると考えられる。すなわち、 OH ラジカルの NO_x 及びシクロヘキセンとの反応速度定数はそれぞれ $1.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ²²⁾、 $6.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ [$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$]とシクロヘキセンが NO_x と比較して約6倍反応速度が大きいこと、 HNO_3 の生成速度がシクロヘキセンの添加により減少したことが、Fig. 3.4.5に示す除去率低下の主な原因であると考えられる。このことは、Fig. 3.4.7に示されたように、初期シクロヘキセン蒸気濃度が高いほど NO_x 除去率が低下するという傾向からも説明がつく。また、シクロヘキセンは190 nm付近に紫外線吸収波長を有していることから、UV光の直接吸収による影響も要因として考えられる。

(2)ガス状二次生成物

Fig. 3.4.9の分析結果から、乾燥した条件下(4 %RH以下)での NO -シクロヘキセン-空気系へのUV光照射によるガス状二次生成物として確認された HCOOH や HCFO はシクロヘキセンのオゾンによる開環反応の分解生成物として報告されている物質であり²¹⁾、 CO や CO_2 はそれのさらに酸化が進行した分解生成物である。水分濃度が低いことから生成 OH ラジカル濃度は低いと考えられ、このことから、シクロヘキセンはオゾンとの反応が高く、また、支配的であることがいえる。

(3)粒子生成

NO 空気系とは異なり、反応(17)、(18)で生成した低蒸気圧のアルデヒド、またはカルボン酸が一次核となってから、水や硝酸ミストを吸収または凝集しながら粒子を成長させる不均一相核生成により粒径が大きくなっていったため、 NO -Air系に対して生成した粒子の粒径が大粒径側にシフトしているものと考えられる。なお、ここで相対湿度が50 %RH以上で得られた粒子の最大モードはGrosjeanら¹⁰²⁾によるシクロヘキセンの屋外チャンバー実験により得られている粒子のそれとほぼ一致していた。また、シクロヘキセン-空気系へのUV光照射による実験では、個数濃度の粒径分布において約200 nmにモードを持つ粒子が発生し、加湿した場合は、同様の粒径分布を示すが粒子数がやや増加する傾向が観察された。この様に、生成粒子の粒径分布に関して、 NO の有無による顕著な差は現れなかったため、ここではシクロヘキセン-空気系での結果については省略する。

(4)粒子組成

初期 NO 濃度、シクロヘキセン濃度各20 ppm、湿度50 %RH、流量5 L/min、照射UVランプ後段中央1本で、24時間運転したときの生成粒子を石英フィルタに捕集し(サンプリング流量: 3 L/min)、5 mLの四塩化炭素で抽出して、FT-IRスペクトルを測定した。その結果をFig. 3.4.10に示す。

シクロヘキセンの初期濃度から推定した、フィルタを透過した既反応および未反応シクロヘキセンの和としてのモル数は 3.9×10^{-11} mol と算出できる。そこで、モル比で0.25倍の蟻酸と、15倍のホルムアルデヒドの四塩化炭素溶液のFT-IRスペクトルをそれぞれ測定し、それらを参照した。粒子捕集サンプルからはカルボキシル基のC=O伸縮振動に基づく吸収は 1720 cm^{-1} に顕著に確認されたが、Eq.(12)に現れるホルミル基ははっきりと確認できなかった。この理由としてはフィルタに捕集された粒子に対して絶えず高濃度のオゾンを含んだ空気が通過していくために、ホルミル基が最初は存在していたとしても酸化が進み、カルボキシル基に酸化された可能性があるが、この点の解明には更に検討が必要である。

3. 4. 5 まとめ

(1)NO_x-空気系へλ波長185 nmと254 nmのUV光を照射した場合、湿度が高いほどNO_x除去率が向上し、25 %RHでNO_x除去率は80 %以上となり、50 %RHで90 %を超えた。また、生成粒子は20~30 nmをモードとし、湿度の増加に伴い数も増加した。

(2)NO_x-シクロヘキセン-空気系にUV光を照射した場合、シクロヘキセンは湿度によらず、ほとんど除去されたが、NO_x除去率はシクロヘキセンを含まない系の場合と比較して、やや(5~10 %程度)低下した。この原因として、OHラジカルのNO_xとシクロヘキセンとの競争反応が推定された。

(3)NO_x-シクロヘキセン-空気系から生成した粒子の粒径は、シクロヘキセンを含まない系から生成したものと比較して、より大きな粒径(≒200 nm)にモードを持っていた。

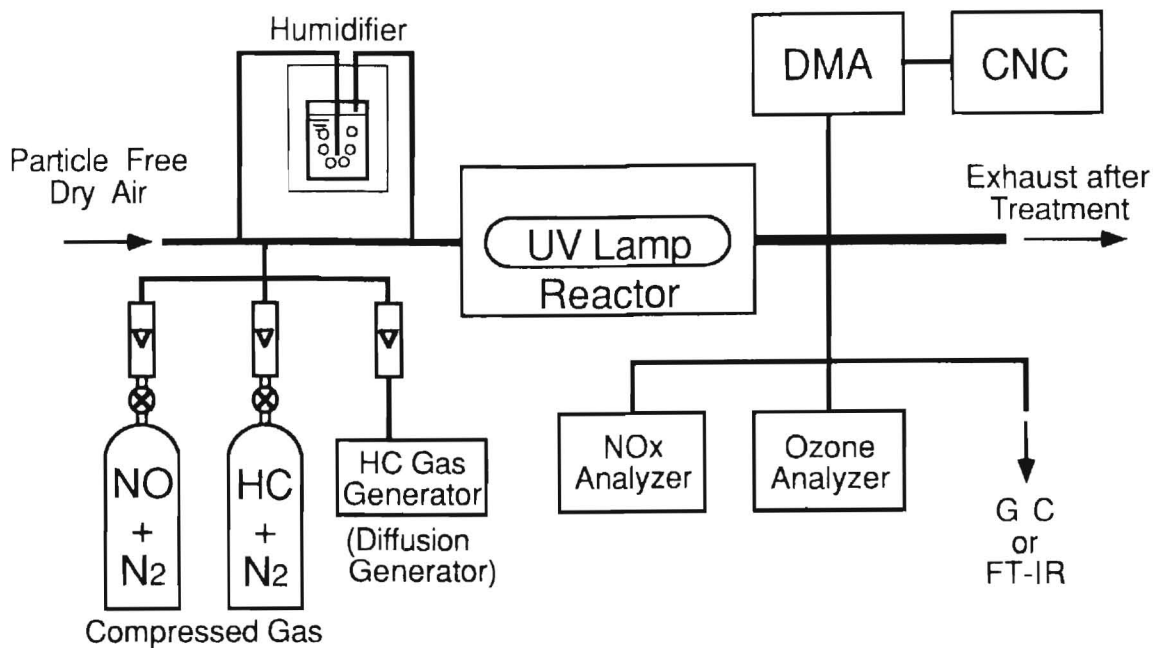


Fig. 3. 4. 1 NO - HC - 空気系での UV 光照射実験装置フロー図

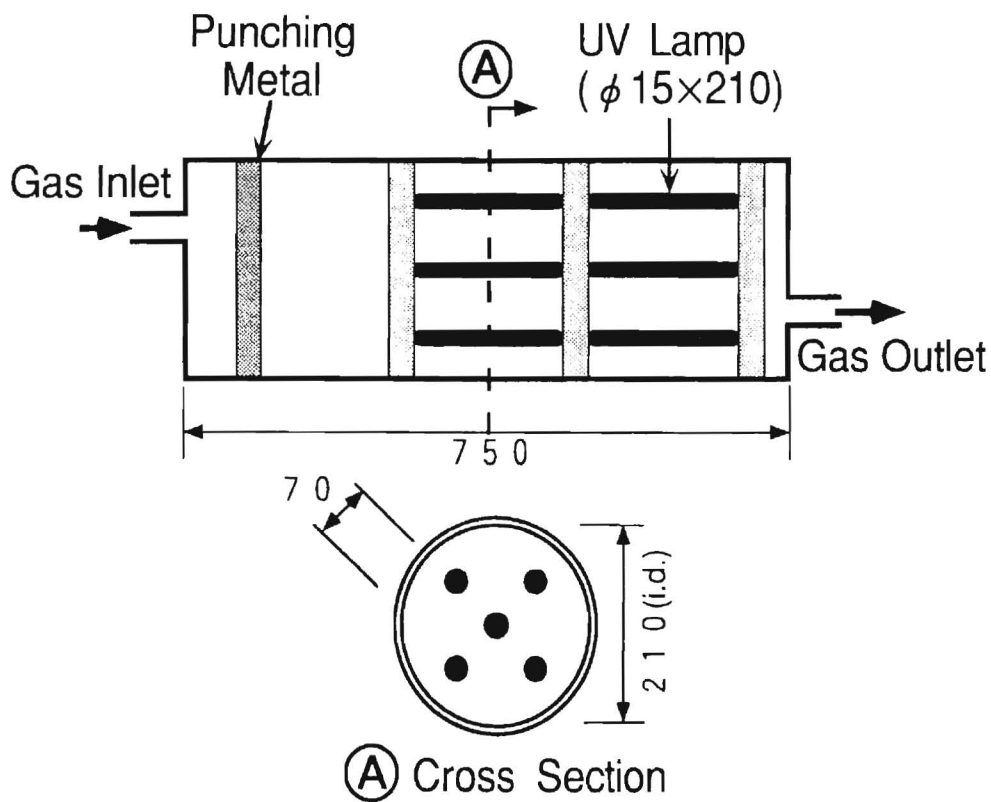


Fig. 3. 4. 2 UV 光照射反応装置

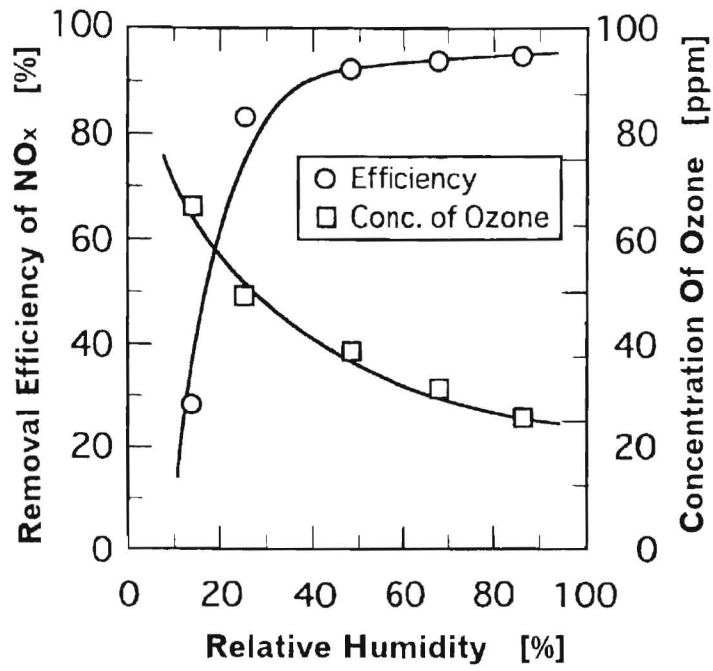


Fig. 3.4.3 NO - 空気系へのUV照射によるNO_x除去率に対する湿度の影響

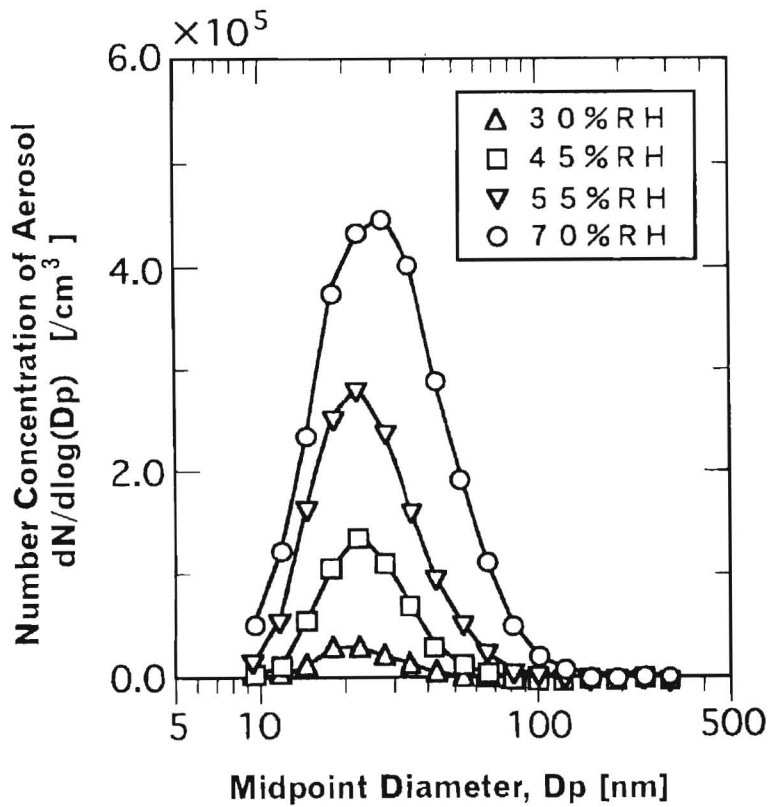


Fig. 3.4.4 NO - 空気系へのUV照射による生成粒子粒径分布に対する湿度の影響

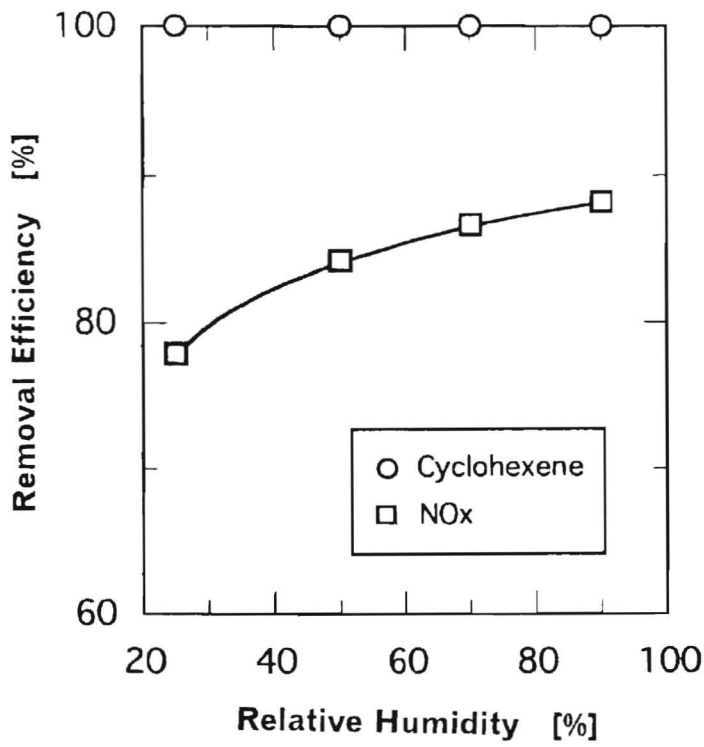


Fig. 3.4.5 NO-シクロヘキセン-空気系へのUV照射によるシクロヘキセンおよびNOx除去率に対する湿度の影響

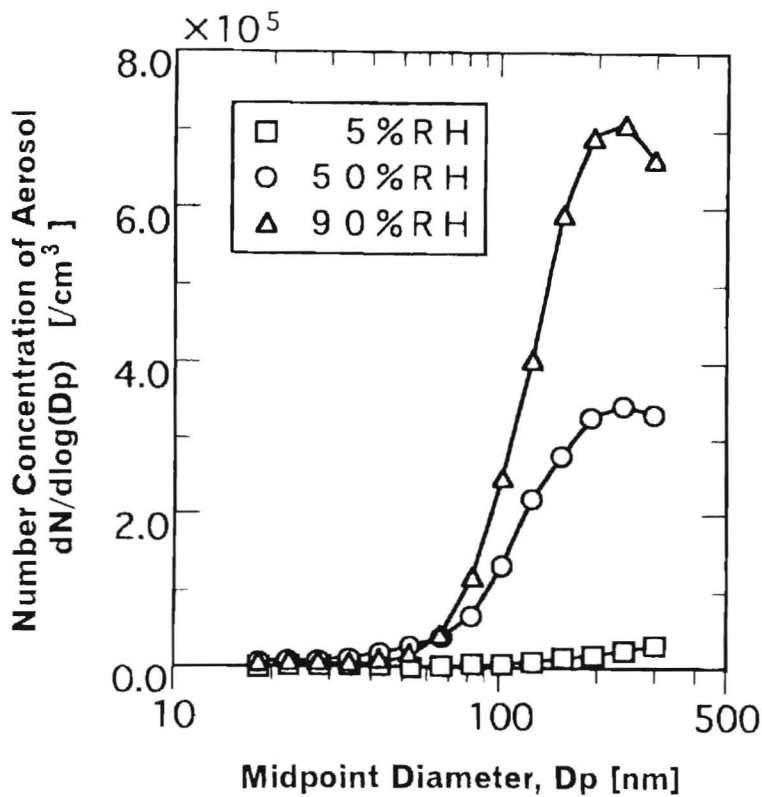


Fig. 3.4.6 NO-シクロヘキセン-空気系へのUV照射による生成粒子粒径分布に対する湿度の影響

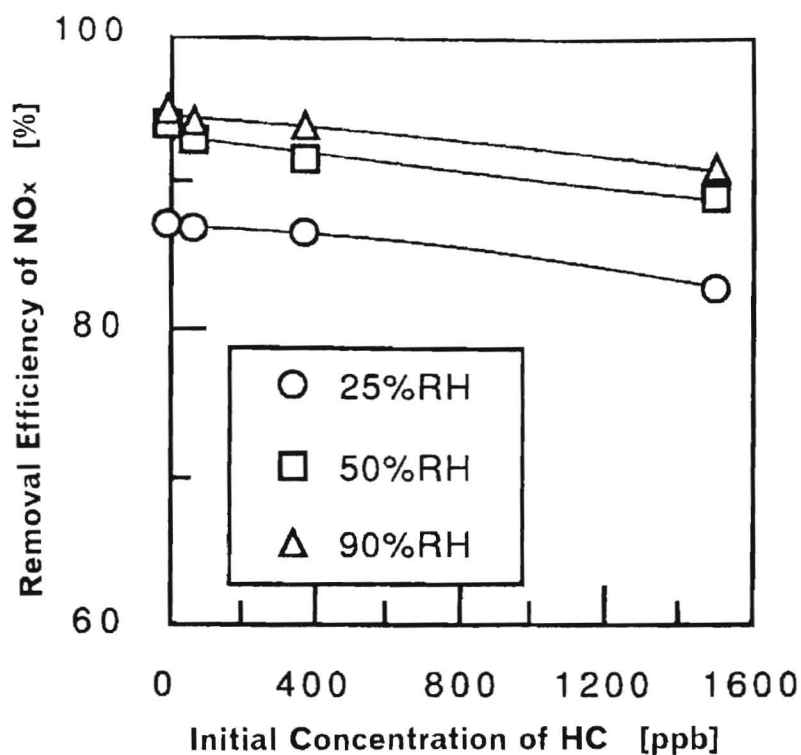


Fig. 3.4.7 NO-シクロヘキセン-空気系へのUV照射によるNOx除去率に対する初期シクロヘキセン濃度の影響

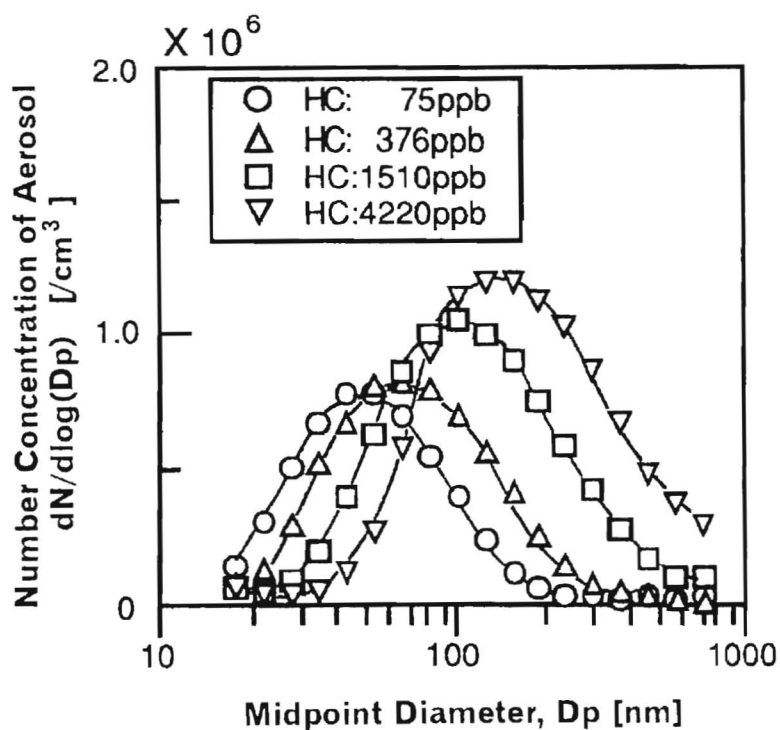


Fig. 3.4.8 NO-シクロヘキセン-空気系へのUV照射による生成粒子粒径分布に対する初期シクロヘキセン濃度の影響

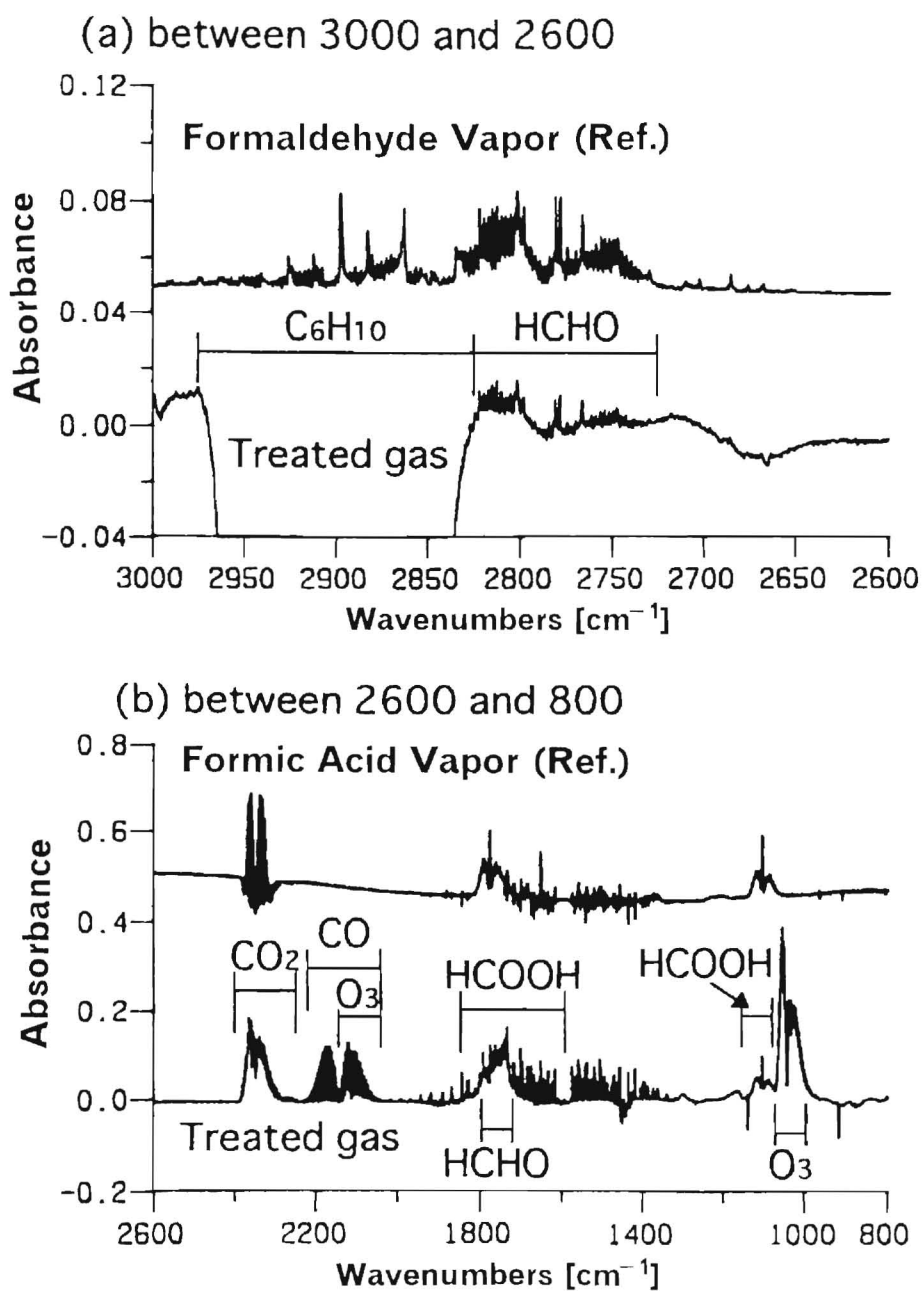


Fig. 3.4.9 NO-シクロヘキセン-空気系へのUV照射によるガス状二次生成物のFT-IR分光分析差分スペクトル

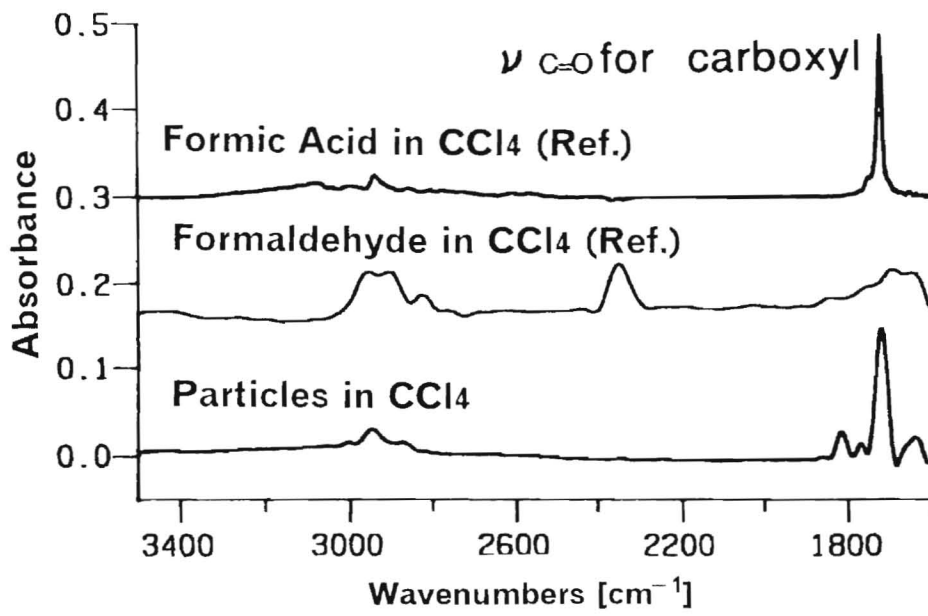


Fig. 3.4.10 NO-シクロヘキセン-空気系へのUV照射による粒子状二次生成物のFT-IR分光分析スペクトル

3.5 NO_x BTEX 空気系におけるUV照射

3.5.1 目的

NO_x-シクロヘキセン-空気系において、UV照射による光化学反応により、NO_xおよびシクロヘキセンが微粒子化あるいは分解し、高い除去率が達成された。さらに、ガス状汚染物質として、シクロヘキセンより微粒子化は起こりにくく、今後大気汚染物質として規制の対象とされるベンゼン、および同じく芳香族炭化水素類のトルエン、オルトキシレン（以降BTEXと略す）を含む空気流に対しての、UV照射によるガス除去の性能を把握することを目的とし、NO_x BTEX-空気系におけるUV照射実験を実施した。

3.5.2 実験装置

(1) 実験装置

NO_x、炭化水素の光化学反応による粒子化実験に用いた実験装置フロー図はFig. 3.4.1に示したものと同様である。低濃度ベンゼン含有空気を調製するために拡散管を利用している。NO_xおよびトルエン、キシレンは、それぞれ高濃度圧縮容器詰標準ガス（NO_x: 490 ppm, N₂バランス; トルエン: 500 ppm, N₂バランス; オルトキシレン: 277 ppm, N₂バランス、日本酸素製）から供給して調製した。また、ベンゼンは試薬（特級、99.5%、関東化学製）をガラス製の拡散管に注入し、Fig. 3.4.1中のHCガス発生器（ガステック: PD-1B）を用いてベンゼン蒸気を発生させた。一定内径の拡散管を通る蒸気の拡散速度は管径や温度により決定される原理を利用して所定濃度に調整した²²⁾。

反応器はFig. 3.4.2と同様の内容積約25 Lの円筒管の形状のものを用いた。UVランプの運転条件も同様に、後段中央の1本のみを点灯させて実験した。

また、UV照射によるBTEXの直接分解の割合を把握する実験を行った。Fig. 3.4.1に示した実験装置で、乾燥空気の代わりにN₂高濃度圧縮容器詰標準ガス（純窒素Jグレード、99.9999%、太陽東洋酸素製）を母ガスとして用い、BTEXのみを含んだガスにUVランプ1本を点灯させて、点灯前後のBTEX濃度を測定し、除去率を算出した。トルエン、キシレンは前述の高濃度圧縮容器詰標準ガスから、また、ベンゼンは高濃度圧縮容器詰標準ガス（543 ppm、N₂バランス、日本酸素製）から供給した。

(2) 成分分析

空気中ガス成分で、NO_x濃度はNO_x計（Thermo Electron Model 42）により、オゾン濃度はオゾン計（荏原実業 E G 2001）によりモニタリングし、炭化水素（BTEX）濃度はガスクロマトグラフ（島津製作所 GC 14A、検出器: FID）、パックドカラム（信和化工 S B S 200(3m)）を用いて計測した。また、生成粒子はDMA（TSI Model 3071）で分級した後、CNC（TSI Model 3022、粒径7 nm以上）で計数した。さらに、ガス状の反応生成物の分析にはFT-IR分光分析器（日本バイオラッドラボラトリーズ: FT S-40A）と10 m長光路ガスセル（Infrared Analysis: M4 10）を用いた。

(3) NO_xとBTXの除去率の測定

処理対象ガスの濃度は高濃度圧縮容器詰めNO、トルエン、キシレン（直接分解実験においてはベンゼンも含む）標準ガスと拡散管によるベンゼン発生量と空気の流量比から計算して濃度調整し、Fig. 3.4.1 に示した光化学反応器出口において実測した。UVランプ点灯前後のNO_xとBTXの測定値から求めた減少率をそれぞれの除去率と定義した。

3. 5. 3 実験結果

(1) NO_x、BTX除去率に対する湿度の影響

NO及びBTX蒸気を含んだ空気にUV光を照射したときの成分ガス（NO_xおよびBTX）除去率および生成粒子に与える湿度の影響について調べた。初期NO濃度は4 ppm、流量は5 L/min（反応容器内滞留時間・4.7 min）である。BTXはいずれかの蒸気濃度が5 ppmになるように添加した。また、比較のため、BTXを含まず、NO（4 ppm）のみを含んだNO-空気系についても同様の条件で実験を行った。いずれの場合も反応容器入口ガス温度は20±2℃に調節した。生成オゾン濃度は、湿度25～90%RHの範囲で、49～26 ppmであった。

Fig. 3.5.1 に湿度（水分濃度）に対する各BTXの除去率の変化を示す。いずれのBTXに対しても湿度の増加による除去率の向上が顕著に観察できた。BTX間の比較では、キシレン、トルエン、ベンゼンの順に除去率が高いという傾向がみられた。相対湿度50%RHでキシレン、トルエン、ベンゼンはそれぞれ90、82、64%の除去率が得られている。一方、流量5 L/min、初期濃度4～5 ppmで実施したUV光照射によるBTXの直接光分解実験では、4～8%の範囲の除去率が得られた。

Fig. 3.5.2 に湿度に対するNO_xの除去率の変化を示す。比較のためBTXを含まない場合の結果を加えて示した。どの場合も湿度の増加と共に除去率が向上しているが、BTXを含まない場合が最も除去率が高く、次いでベンゼン、トルエン、キシレンの順で除去率が高かった。BTX間の比較では、BTX蒸気の除去率の傾向とは逆の傾向が見られた。例えば相対湿度50%RHのときキシレン、トルエン、ベンゼンを含んだ系でのNO_x除去率はそれぞれ78、82、91%となり、これらはBTXを含まない場合の除去率92%よりはいずれも低かった。

代表的な生成粒子のデータとして、NO-ベンゼン-空気系における湿度25%RHと70%RHの場合の生成粒子の粒径分布をFig. 3.5.3 に示す。粒径のモードは100～200 nm付近に現れ、湿度の増加により、粒径の成長はやや大きい側にシフトしている程度であるが、粒子数の増加は顕著であった。

(2) NO_x、トルエン除去率に対する初期濃度の影響

BTXの中からトルエンを代表に選び、NO及びトルエン蒸気を含んだ空気にUV光を照射したときの成分ガス（NO_xおよびトルエン）の初期濃度がそれぞれの物質の除去率に与える影響について調べた。流量は5 L/min（反応容器内滞留時間：4.7 min）で入口ガス温度は20±2℃、湿度は25%RHとした。初期NO濃度を5.4±0.1 ppmと固定し、初期

トルエン濃度を0.9~21 ppmと変化させた場合のNO_x除去率とトルエン除去率の変化をFig. 3.5.4 に示す。初期トルエン濃度の増加に従い、トルエン除去率は92 %から55 %に、NO_x除去率は86 %から72 %に減少した。

次に、初期トルエン濃度を4.9~0.2 ppm と固定し、初期NO濃度を1.1~18 ppmと変化させた場合の除去率の変化をFig. 3.5.5 に示す。結果は初期トルエン濃度を変化させた場合とは異なり、初期NO濃度の増加に伴って、トルエン除去率は88 %から76 %に減少するが、NO_x除去率は58 %から85 %に増加する傾向が見られた。

また、NOとトルエンの初期濃度をそれぞれ47 ppm としたときのガス状反応生成物のFT-IR分光分析波形をFig. 3.5.6 に示す。示した図は反応後のガスのスペクトル波形から反応前のガスのスペクトル波形を差し引いた波形である。この実験では、内径100 mm、長さ390 mmのパイレックスガラス管（内容積約3.1 L）の円筒管内の後段中央に、UVランプを1本設置した小型反応器を用いた。流量は1 L/min（反応容器滞留時間：3.31 min）で湿度25 %RHとした。明らかな二次生成物としてはCO₂、CO、O₃、H₂O、HCOOH、CH₃COOHが観測された。

3.5.4 考察

(1) NO_x、BTX除去率に対する湿度の影響

(1) BTX除去率

Fig. 3.5.1 に示したように、BTXの除去率は水分濃度が増加するほど向上しており、また、どの水分濃度においてもキシレン、トルエン、ベンゼンの順で高くなっている。これは物質ごとの、OHラジカルとの反応速度に関係していると考えられる。前節ではNO-シクロヘキセン-空気系ではUV照射により、シクロヘキセンは水分濃度に関係なくほぼ100 %除去されるという結果を報告した。この説明として、既往研究で述べられているようにシクロヘキセンとオゾンとの反応性の高さ²¹⁾が挙げられる。Atkinsonらは、シクロヘキセンとオゾンとの反応速度定数を 1.0×10^{-16} [cm³ molecule⁻¹ s⁻¹]と報告しており²³⁾、これはベンゼンの 7×10^{-23} やトルエンの 1.5×10^{-22} ²⁴⁾と比較して6桁程度も高い。

一方、BTXについてはオゾンとの反応性は非常に低く、UV照射による光解離とOHラジカルとの反応が支配的であると考えられる。

既往のチャンバー実験による研究で、芳香族炭化水素のOHラジカルとの反応はアルキル置換基あるいはベンゼン環のC-H結合からの水素原子の引き抜きとベンゼン環へのOHラジカルの付加という形で開始すると報告されている¹⁵⁾。Table. 3.5.1にOHラジカルと各物質との反応速度定数^{19)~25)}を示す。また、参考のためにオゾンとの反応速度定数も併記した。BTXの間では、キシレン、トルエン、ベンゼンの順でOHラジカルとの反応性が高く、いずれの水分濃度の条件（25~90 %RH）でもBTXの除去率の相対的な順番に一致していることから、OHラジカルとの反応性のBTX除去率への寄与が高いことがわかる。さらに、直接光分解によるBTX除去率（4~8 %）が、湿度25 %RH時でのNO-BTX-空気系へのUV照射時のBTX除去率52~85 %に対する割合は、6~15 %の範囲にとどまっていることから、OHラジカルとの反応が重要であるといえる。ただし、BTX

の除去率の差がそれらのOHラジカルとの反応速度定数の差ほど大きくないのは、OHラジカルはBTXと一次反応として作用するだけではなく、その生成物との二次反応性が大きいいため、最終的な除去率としての差異はさほど大きくは表れていないと考えられる。

Table 3.5.1 OHラジカルおよびオゾンと各化学物質との反応速度定数

| Compounds | k [$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$] | |
|---------------|--|-----------------------|
| | k_{OH} | k_{O_3} |
| NO_x | 1.1×10^{-11} | 3.3×10^{-17} |
| Benzene | 1.3×10^{-12} | 7.0×10^{-24} |
| Toluene | 6.2×10^{-12} | 1.5×10^{-22} |
| o Xylene | 1.5×10^{-11} | |
| Cyclohexene | 6.4×10^{-11} | 1.0×10^{-16} |

(2) NO_x 除去率

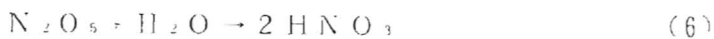
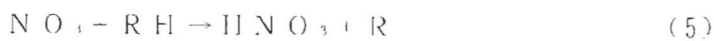
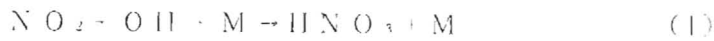
BTXを含んだ場合の NO_x 除去率は、BTXを含まない場合と比較して、低くなる傾向がある。この反応系では大量のオゾンが発生しているため、 NO は速やかに NO_2 に酸化されている。よって、上記除去率の差は、OHラジカルに対する NO_2 とBTXの競争反応が働いていることが原因であると考えられる。 NO_x 除去の経路として重要だと考えられる硝酸への酸化過程に重要なOHラジカルが前述の通りBTXが反応を開始するときに消費されるため、 NO_2 とOHによる硝酸生成反応が抑制されるからである。Table. 3.5.1に示したように、OHラジカルとBTXの反応速度定数は NO_2 と同程度であるため、 NO_x 除去率低下への影響も顕著に現れている。

BTXによる NO_x 除去率は、ベンゼン>トルエン>キシレンの順序となっている。これはOHラジカルとHCとの反応速度定数の小さい順であり、 NO_2 とOHラジカルとの反応性が相対的にこの順序で高くなるため、 NO_x 除去率が高く現れていると考えられる。

(2) NO_x 、トルエン除去率に対する初期濃度の影響

Fig. 3.5.4に示されるように初期トルエン濃度の増加に従いトルエン除去率が減少しているのは、トルエンの一次反応を起こすOHラジカルの生成がトルエンの濃度増加に対応できていないためではないかと思われる。そのため反応速度的にはOHラジカルと等分子量のトルエンについての反応速度は上昇するがOHラジカルとの反応に浴さないトルエンの割合が増加するため総合的には除去率が低下していると考えられる。このことは NO_x 除去率の低減についても同様説明がつく。前述の通り、トルエンと NO の酸化物 NO_2 とはOHラジカルに対して競争反応を起こしていると考えられるため、トルエン濃度の増加により、OHラジカルが多く消費され、 NO_2 の反応するOHラジカル濃度の低下につながり反応量が減少すると考えると説明がつく。但し、 NO_x 除去率の減少はトルエン除去率と比較して緩やかである。これは、 NO_x が粒子化(ミスト化)するための硝酸化反応としてOHを介在した反応「式(1)」としない反応「式(2)~(6)」があるため、開始反応に

OHラジカルを必要とするトルエンに比較して影響が小さいためだと考えられる。このことは、初期NO濃度を変化させたときの実験結果 (Fig. 3.5.5) に顕著に表れている。初期NO濃度が増加するに従い、OHラジカルに対する競争反応により、Fig. 3.5.4 と同様にトルエン除去率は減少しているが、NO_xに関してはNOの濃度増加により、式(2)~(6)の反応速度が増加し、UV照射によるNO_xやN₂O₅の分解にも増してOHラジカルとの反応がより優位になるため、NO_x除去率が上昇する傾向にあるのではないかと推察される。



(3) 反応生成物

(1) 定性分析

NO-BTX 空気系でのOHラジカルによる反応はAtkinsonらによって研究されており、水素原子引き抜き反応、あるいはOH基の付加反応の結果、最終的に生成する比較的収率の高い物質として、ベンゼンからはフェノール(mp:41.0)、ニトロベンゼン(mp:5.85)が¹⁶⁾、トルエンからはベンズアルデヒド(mp:-56.5)、o,m,p-クレゾール(mp:31, 11.9, 34.7)、m-ニトロトルエン(mp:15.6)が¹⁶⁾、キシレンからはo-トルアルデヒド(liq.), 2,3-, 3,4-ジメチルフェノール(mp:75, 63.4)、3-, 4-ニトロ-キシレン(mp:14.2, 28.5)が²⁶⁾確認されている。これらの物質はアルデヒド類を除いて融点が常温以上あるいはそれ付近のもので、核生成の前駆物質となっている可能性が高い。さらに、本研究では、同時にオゾンも多く発生しているため、ベンズアルデヒドやo-トルアルデヒドなどのアルデヒド類もさらに酸化が進んで、より融点の高い安息香酸(mp:122.5)やo-トルイル酸(mp:107.5)に変換されている可能性もある。但し、蒸気圧の観点からは、今回の実験条件温度20℃では安息香酸の約0.5 ppmを除くほとんどの物質が、反応生成物量から推定される濃度より高い蒸気圧を有しているため、過飽和に達しないため直接粒子は生じない。しかしながら、その一部が凝縮を起こし一次核となって、それへの他成分の拡散付着等により粒子が成長し、100~200 nmに粒径モードが現れるエアロゾル粒子が生成するのではないかと考えられる。

また、NojimaらはBTXのベンゼン核の開裂による生成物質として、グリオキサールやメチルグリオキサールの観測を報告しており²⁷⁾、本実験においては、さらにエネルギーの高い185 nmの波長を含むUV光を照射していることから、このような開裂による生成物も検討しなければならない。しかし、Fig. 3.5.6で観測された主要なガス状物質は、CO₂、CO、O₃、H₂O、HCOOH、CH₂COOHでありグリオキサールは明瞭には検知されなかった。これらの物質は、トルエンの酸化分解二次生成物のグリオキサール類のさらに酸化反応が進んだ物質であると推察される。

次に、物質が特定できていない波形ピークについて考察を加える。波数790 cm⁻¹付近の

吸収帯は二置換ベンゼンの隣接水素の面外変角振動を示唆し、1160 cm^{-1} 付近の吸収帯はベンゼン核の面内変角振動と捉えることができる。また、 H_2O の吸収帯により明確な波形は確認できないが、1540 cm^{-1} 付近の大きな吸収帯はニトロ基 ($\text{C}-\text{NO}_2$)の非対称伸縮振動の特徴を示している。これらの結果から、ニトロ基を含めて置換基を二つ以上有したベンゼン誘導体が生成している可能性が示唆される。これは、Grosjeanらによる o -クレゾールがニトロクレゾールを経由してジニトロクレゾールとなって粒子化するという報告²⁷⁾に定性的に一致する。

(2)生成粒子の収率

トルエンを代表として生成粒子の収率について考察する。湿度50 %RHのときの実験データを利用した。このときの、トルエンの初期濃度(4 ppm)と除去率(82 %)からトルエン除去量は $3.28 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ と算出される。これを炭素重量濃度に換算すると $1.15 \times 10^{-6} \text{ g C}/\text{cm}^3$ となる。また、生成粒子の個数濃度粒径分布から計測粒径範囲内(0.016~0.300 μm)での生成粒子の総体積は $2.95 \times 10^3 \mu\text{m}^3/\text{cm}^3$ と算出できる。ここで、Izumiらが報告している、乾燥空気中での炭化水素の光酸化反応により生成したエアロゾルに関する実験結果²⁹⁾で、単位体積エアロゾルに含まれる炭素重量値 $0.49 \text{ g C}/\text{cm}^3$ と、湿度50 %RHと水分を含んだ条件でのトルエンからの生成粒子中の凝縮性有機物の体積比0.86を用いて、粒子変換分の炭素重量濃度を計算すると $1.24 \times 10^{-7} \text{ g C}/\text{cm}^3$ となる。これらから、トルエンの除去量から粒子変換した分の収率を計算すると約11 %となり、Izumiらの報告した4.9 %より大きな収率となった。この差は、トルエンとNOの初期濃度と光源として主波長185 nmを有するUV光を用いたことによる影響と推定されるが、その詳細は明らかではない。

3. 5. 5 まとめ

(1) NO-BTX-空気系へ主波長185 nmのUV光を照射した場合、湿度が高いほどNO_x除去率およびBTX除去率は向上し、生成粒子数は増加した。相対湿度50 %RH時で、NO_x除去率は78~91 %、キシレン、トルエン、ベンゼンの除去率はそれぞれ90 %、82 %、64 %であった。

(2) BTXガス除去率は、キシレン、トルエン、ベンゼンの順で高くなっており、これはBTXガスとOHラジカルとの反応速度定数と正の相関がある。BTXガスを含むことにより、含まない場合と比較して、NO_x除去率は若干低下する。低下する割合は、ベンゼン、トルエン、キシレンの順で少ない。これはOHラジカルに対するNO_xとBTXガスの競争反応が原因と考えられる。このことから、処理対象に含まれるBTXのOHラジカルとの反応速度から除去率を推定する可能性が示唆された。

(3) 生成粒子はBTXを含まない系から生成したものと比較して、粒径モードが100~200 nmとより大きな径に存在した。湿度50 %RH、初期トルエン濃度5 ppm、初期NO濃度5 ppmの条件下で、NO-トルエン-空気系へのUV光照射により生成した粒子の収率は炭素重量濃度換算で約11 %であった。BTX類がOHラジカルと反応を開始し、最終的に生成した常温で液・固相の化学物質が前駆物質となって粒子核生成反応へとつながったと推測される。

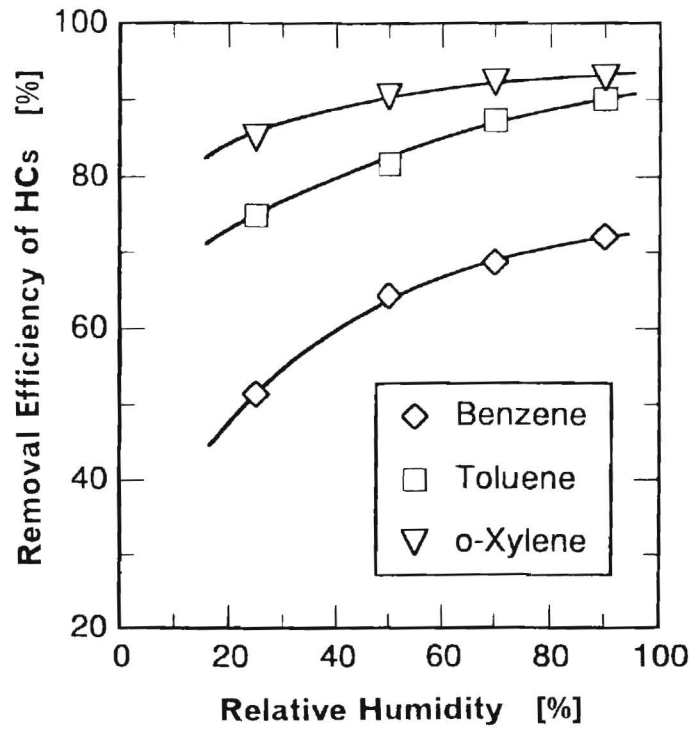


Fig. 3.5.1 NO-BTX-空気系へのUV光照射によるBTX除去率に対する湿度の影響

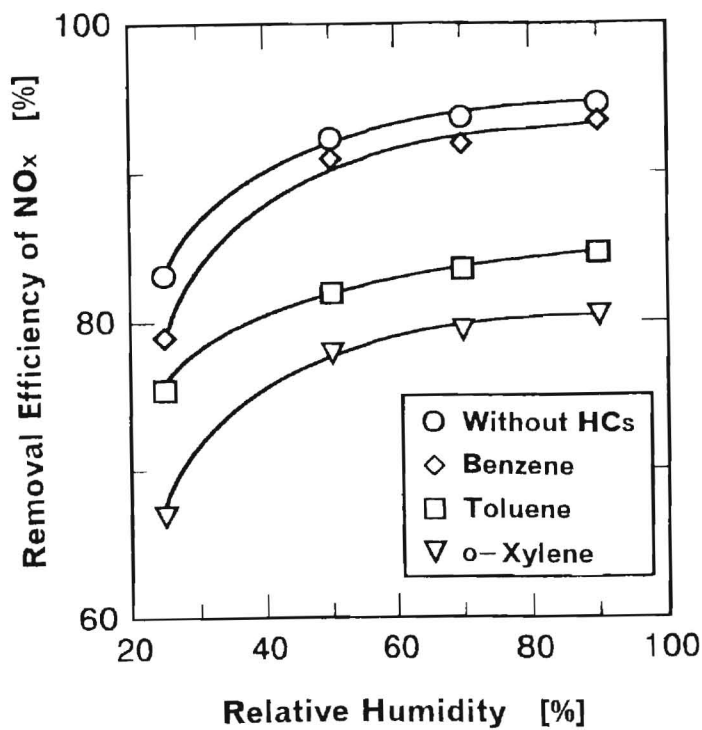


Fig. 3.5.2 NO-BTX-空気系へのUV光照射によるNOx除去率に対する湿度の影響

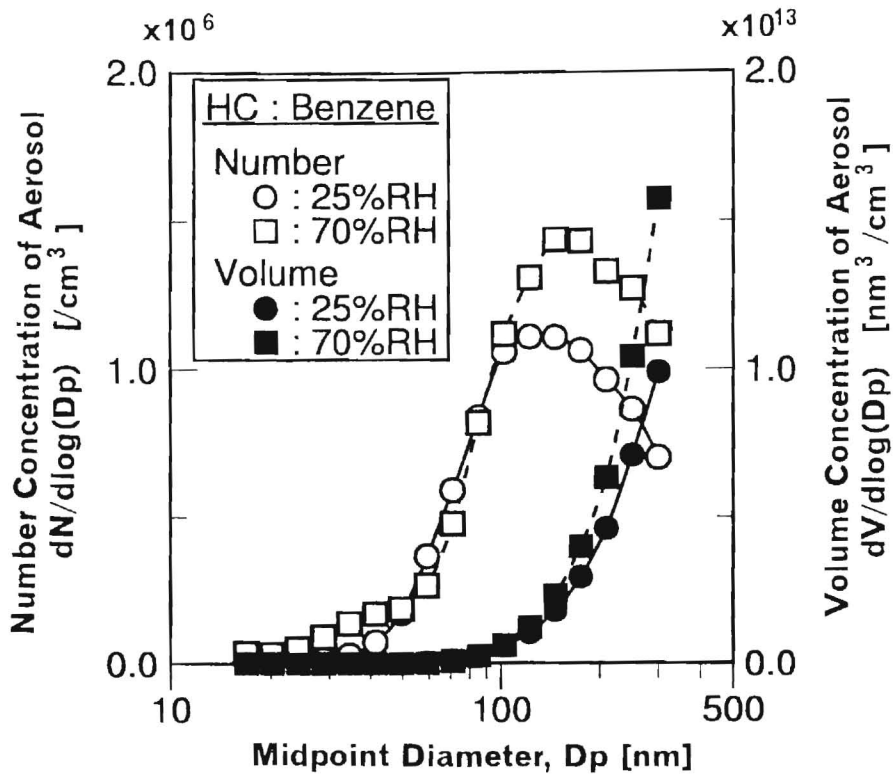


Fig. 3.5.3 NO-ベンゼン-空気系へのUV光照射による生成粒子粒径分布に対する湿度の影響

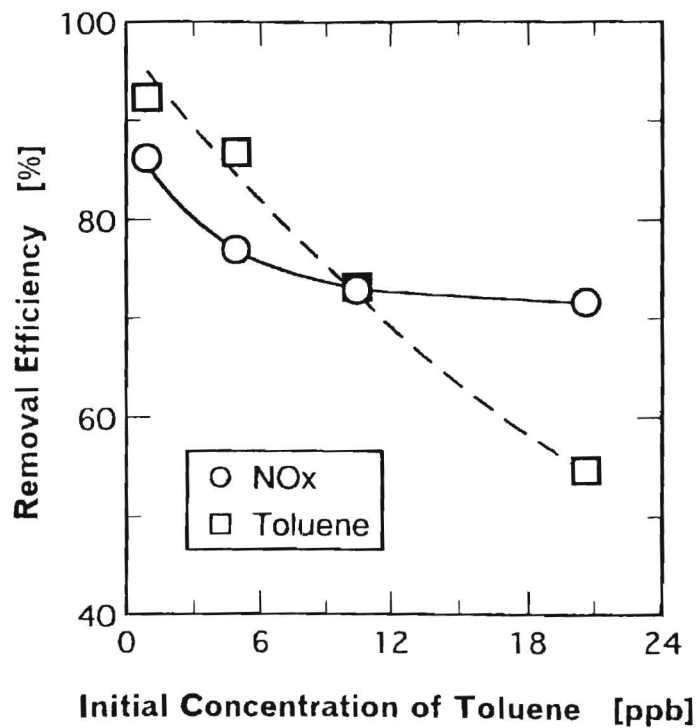


Fig. 3.5.4 NO-トルエン-空気系へのUV光照射によるトルエンおよびNOx除去率に対する初期トルエン濃度の影響

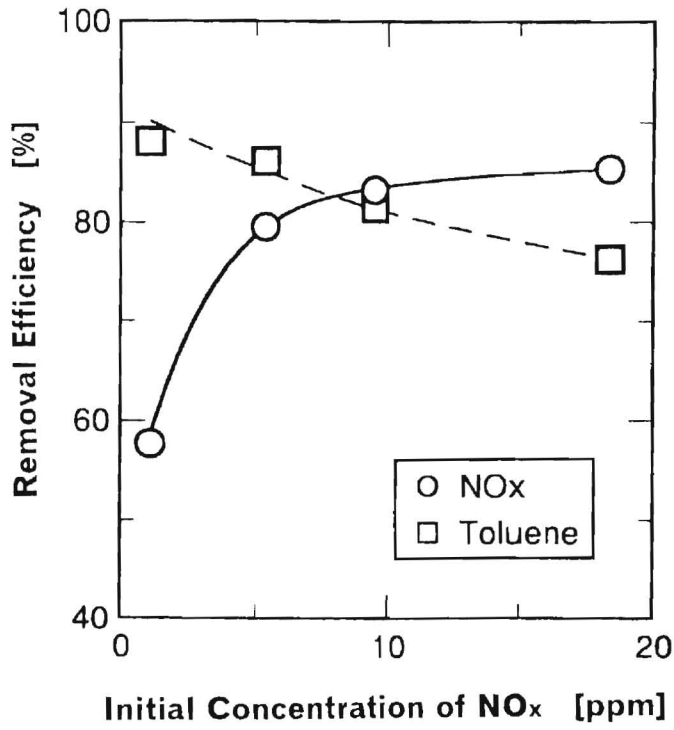


Fig. 3.5.5 NO-トルエン-空気系へのUV照射によるトルエンおよびNO_x除去率に対する初期NO濃度の影響

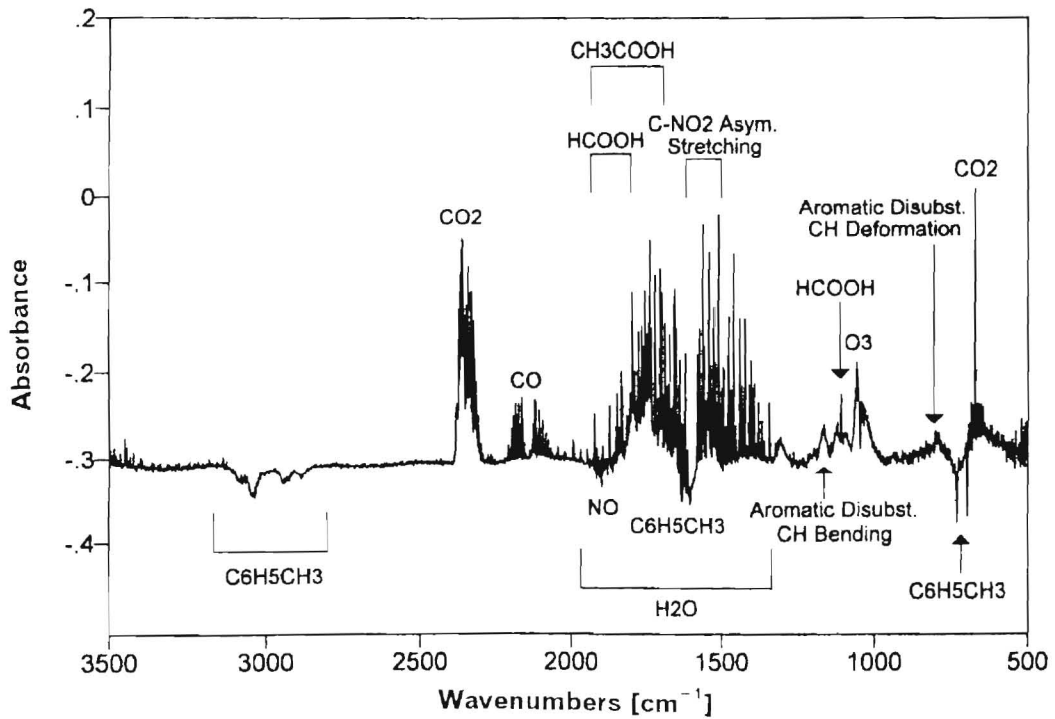


Fig. 3.5.6 NO-トルエン-空気系へのUV照射によるガス状二次生成物のFT-IR分光分析差分スペクトル

3. 6 UV照射と触媒との組み合わせによるガス除去

3. 6. 1 目的

ベンゼン、トルエン、オルトキシレン(BTX)の3種の芳香族炭化水素に対するNO_x-BTX空気系へのUV照射による除去実験の結果、もっとも除去率が低かったベンゼンを対象に、主波長185 nmと254 nmのUV照射による光化学反応機構と、実用システムを考えて、そこで発生するオゾンの除去¹⁾を考慮して設けた触媒の吸着機構とを組み合わせた複合的なガス状汚染物質除去システムの特性を把握することを目的とする

3. 6. 2 実験装置

(1) 実験装置

Fig. 3.6.1にNO_xとベンゼンを含む空気流にUV光を照射し、光化学反応による粒子化ならびに触媒を用いたガス除去実験に使用した実験装置フロー図を示す。供給空気には、圧縮容器詰標準空気(O₂:20%、N₂バランス、日本酸素製)を用い、HBP Aフィルタにより粒子状物質を除去して供給した。供給空気の一部を温度調整した純水中に導入し加湿した。NOおよびベンゼンは、それぞれ高濃度圧縮容器詰標準ガス(NO:490 ppm, N₂バランス; ベンゼン:543 ppm, N₂バランス、日本酸素製)から供給して調製した。

また、UV照射反応容器の後段に、未反応オゾンの分解用として内径23.4 mm(外径25.4 mm)のステンレス管内にチタン、ケイ素及びジルコニウムからなる複合酸化物を主成分とした厚み100 mmのハニカム状のオゾン分解触媒(日本触媒化学工業製)の処理層(体積43 cm³)を設けた。

反応器の概略図をFig. 3.6.2に示す。反応器の容器部分は、内径100 mm、有効長390 mmのパイレックスガラス管と、その両端を押えるテフロン製の板からなる(内容積3.1 L)。さらにその外側に内径150 mmのパイレックスガラス管を設け、二重管の間に温度調整した空気を流通させ反応器の外側の空気温度変動の影響をなくすようにしている。UVランプには主波長185 nmと254 nmを有する出力6 W(三共電気:GL6ZH)の低圧水銀ランプを用い、反応器管長を2分割した後段中央に1本設置した。

(2) 成分分析

空气中ガス成分で、NO_x濃度はNO_x計(Thermo Electron:Model 42)により、オゾン濃度はオゾン計(荏原実業:EG-2001)によりモニタリングし、炭化水素(BTX)濃度はガスクロマトグラフ(HP製:HP6890、検出器:FID)、キャピラリーカラム(CHROMPACK製:50 m×0.32 mm i.d., CP Sil 8CB、1.2 μm厚)を用いて計測した。また、生成粒子はDMA(TSI:Model 3071)で分級した後、CNC(TSI:Model 3022、粒径7 nm以上)で計数した

(3) NO_xとベンゼンの除去率の測定

処理対象ガスの濃度は高濃度圧縮容器詰めNO、ベンゼン標準ガスと空気の流量比から

計算して濃度調整し、Fig. 3.6.1に示した光化学反応器出口において実測した UVランプ点灯前後の NO_x とベンゼンの測定値から求めた減少率をそれぞれの光化学反応による除去率と定義し、UVランプ非点灯時の光化学反応器出口（オゾン分解触媒層入口）とオゾン分解触媒層出口における測定値から求めた減少率を触媒単独による除去率と定義した。また、UVランプ点灯前の光化学反応器出口と点灯時のオゾン分解触媒層出口における減少率を光化学反応・触媒による除去率と定義した。

3.6.3 実験結果

(1) UV照射と触媒とを組み合わせた反応系の滞留時間の影響

まず、UV照射による生成粒子、 NO_x とベンゼンの除去率および触媒通過後のベンゼン除去率およびオゾン除去性能に対する反応器内滞留時間の影響について調べる実験を実施した。実験は温度 $23-1^\circ\text{C}$ 、水分濃度 $6,000\text{ ppm}$ （相対湿度約 $24\%RH$ ）で、初期 NO 濃度 4 ppm の空気にベンゼンを含まない場合と、初期ベンゼン濃度を 4 ppm とした場合について、流量を $2\sim 5\text{ L/min}$ （UV光反応器内滞留時間 $1.89\sim 0.927\text{ min}$ ）の範囲で変化させて行った。

(1)ガス除去性能に対する滞留時間の影響

反応器内滞留時間に対する生成オゾン濃度と触媒によるオゾン除去率、ベンゼン除去率、 NO_x 除去率の関係をそれぞれFig. 3.6.3、Fig. 3.6.4、Fig. 3.6.5に示す。ベンゼン除去率についてはオゾン分解触媒通過後のデータも示した。

Fig. 3.6.3に示されるように生成オゾン濃度は、 4 ppm 程度のベンゼンの有無の影響をほとんど受けない。触媒のオゾン分解率は、オゾン濃度が高くなるに従い、また空塔速度が大きくなるに従い低下し、反応器内滞留時間 1.44 min 以上（触媒での空塔速度 2050 hr^{-1} 以下）では、触媒により 100% オゾンが除去され、滞留時間 1.21 min 以下（空塔速度 2740 hr^{-1} 以上）では 0.1 ppm を超えるオゾンが処理されずに透過した。

滞留時間 0.927 min のときのベンゼン除去率は 44% で、Fig. 3.6.4に示すように、滞留時間の増加に伴い除去率は向上し、 1.89 min のとき 86% に達している。さらに、後段の触媒通過による除去率の向上が見られ、滞留時間 0.927 min の場合においても、 84% を超える除去率が得られている。

Fig. 3.6.5から、滞留時間の増加に従って、 NO_x 除去率が向上していることがわかる。また、前述のように、 HC の共存時には OH ラジカルに対しての競争反応が起こり、除去率は低下する傾向が確認できる。しかし、ベンゼンを含んだ場合でさえ、滞留時間 0.927 min で NO_x 除去率 81% が得られており、非常に高除去率が実現できている。触媒通過後の NO_x 濃度も測定したが、触媒には NO_x を吸脱着する特性があるため、実験の履歴が大きく影響し、今回は規則性のあるデータは得られなかった。

(2)粒子生成に対する滞留時間の影響

反応器内滞留時間の粒子生成に与える影響を計測した。ベンゼンを含まない場合の、滞

滞留時間による生成粒子の個数濃度分布をFig. 3.6.6に、体積濃度分布をFig. 3.6.7に示す。滞留時間が0.927 minと短いときで個数濃度のモードは15 nm付近に現れ、滞留時間が長くなるに従い大粒径側に移動し、1.89 minのときで25 nm付近となる。また、滞留時間の増加に従い小粒径の粒子は凝集が進むため、個数濃度は減少し、粒径の大きな粒子個数が増加する。その点はFig. 3.6.7の体積濃度分布のグラフが特徴的に示している。

4 ppmのベンゼンを含んだ場合の、滞留時間による生成粒子の個数濃度分布をFig. 3.6.8に、体積濃度分布をFig. 3.6.9に示す。個数濃度のモードは、滞留時間が長くなるに従って50 nmから100 nmへと大きな粒径側に移っていく傾向はベンゼンなしの場合と同様である。Fig. 3.6.9から、滞留時間の増加に従い、大きな粒子の体積濃度が顕著に増加していることがわかる。粒径範囲10 nmから450 nmの粒子について個数濃度と体積濃度の合計を算出し、滞留時間に対しての関係を示したのがFig. 3.6.10である。体積濃度は滞留時間の増加に従って単調に増加しており、個数濃度は滞留時間の短い方が多い傾向にある。

(2) UV照射と触媒とを組み合わせた反応系におけるNO_xとHC除去率への湿度の影響

UV照射と触媒を併用したNO_xおよびベンゼン除去システムでの湿度の影響を実験により測定した。前の実験で得られた知見から、オゾン分解触媒は条件によりNO_xやベンゼンに対して吸着材としての作用を有し、ガスへの暴露の履歴や通過するガスの条件により吸脱着性能に変化を示す可能性があることが分かった。その影響を最小にするため、使用する触媒は事前に水洗いし1日間自然乾燥させた後、50 °Cで1日間加熱乾燥させてそれぞれの実験条件での初期状態を揃えた。また、各実験条件において、触媒通過後のNO_x濃度およびベンゼン濃度を一定時間暴露させた後測定した。触媒のみによる吸着能を測定する際には通気1時間後に、また、UV照射後のガスを触媒に通過させる条件においては、UVランプ点灯の30分後に濃度を計測するようにした。実験は温度23 ± 1 °C、初期NO濃度を4 ppm、初期ベンゼン濃度を4 ppmとし、水分濃度を250 ppm (約1 %RH) および10,000 ppm (約40 %RH) とした場合について、流量を2~5 L/min (UV光反応器内滞留時間: 1.89 ~ 0.927 min) の範囲で変化させて行った。

(1) NO_x除去率に対する湿度の影響

Fig. 3.6.11aに湿度1 %RHのときのNO_x除去率、Fig. 3.6.11bに湿度40 %RHのときのNO_x除去率の流量に対する関係を示す。乾燥時には触媒のみによっても65~86 %の除去率が得られ、さらにUV照射と組み合わせることにより94 %以上の高い除去率が得られている。

一方、加湿時(湿度40 %RH)は、触媒による除去率は5 %以下と小さく、水分濃度の上昇により触媒表面の吸着能が低下していることが分かる。しかしながら、加湿時はUV照射による除去率が高くなり、UV照射と触媒を組み合わせたシステムとしての除去率は90 %以上と高い性能を示している。

(2) ベンゼン除去率に対する湿度の影響

Fig. 3.6.12aに湿度1 %RHのときのベンゼン除去率、Fig. 3.6.12bに湿度40 %RHのときのベ

ンゼン除去率の流量に対する関係を示す。NO_x除去率の場合と同様に乾燥時には触媒のみによっても33~54%の除去率が得られ、さらにUV光照射と組合せることにより最大82%の除去率が得られた。また、加湿時は触媒の吸着能は10%以下に低下した。UV光照射による除去率は流量(滞留時間)の影響が大きく、触媒と組合せたシステムとしての除去率は60~90%であった。

(3) オゾン分解触媒の特性

低湿度時(1%RH)、加湿時(40%RH)のUV光照射による生成オゾン濃度は、それぞれ47.1~113 ppm、34.7~67.2 ppmであったが、オゾン分解触媒通過後は、流量2 L/min時(空塔速度で2790 hr⁻¹)においてはいずれの湿度でもオゾンは検知されなかった。

3. 6. 4 考 察

(1) UV光照射と触媒とを組み合わせた反応系の滞留時間の影響

今回使用している触媒は湿度24%RHでUV光を照射していない条件下のガス流通後1時間の定常状態においては、ベンゼンをほとんど吸着しない(5%以下)ことを予備試験で確認しており、この結果から、UVランプ点灯時は触媒表面に吸着していたベンゼンが触媒表面でオゾンが分解する際に生じた活性酸素種と反応し、除去されることにより、触媒表面での吸着容量が上がり、ベンゼンを吸着除去する作用が現れたのではないかと考えられる。このようにUV光照射により生成したオゾンなどの反応活性種とオゾン分解触媒との表面反応は、HCを除去する一つの有効な手段として考えられる。

(2) UV光照射と触媒とを組み合わせた反応系の湿度の影響

UV光照射によるガス除去率の湿度による変化について考察する。NO_x除去率については湿度1%RH時には20~55%であったのが、湿度40%RH時には82~93%と非常に高い除去率に達している。また、ベンゼンについても同様に、湿度1%RH時は20~30%の除去率が湿度40%時は45~82%にまで向上する。これは前述のように、湿度が高い場合、UV光照射により生成するOHラジカル量が増加し、粒子化の反応が促進されるためではないかと考えられる。

オゾン分解触媒の果たす役割を考察する。UV光を照射しない場合、湿度1%RHの低湿度時には触媒表面が吸着材として作用し、NO_xで65~86%程度、ベンゼンで33~54%の吸着能を有する。また、UV光を照射した場合、UV光照射により除去されなかった未反応ガスが、同様に触媒表面に吸着し除去される効果が期待されるが、実測された除去率(94~99%)は、両方の効果を掛け合わせて見積もった除去率(77~91%)と比較してかなり良い結果を示している。この現象の理由として、触媒表面が吸着面としての働きと同時に、UV光照射により生成したオゾンやOHラジカルなどの活性酸素種と対象ガスが表面で反応を起こして触媒の吸着容量を増加させているためではないかと考えられる。このことは、本触媒の応用技術として、オゾンとの組み合わせによる脱臭機能が確認されているという報告¹⁰⁾に一致する。また、ベンゼンの除去率についても同様に、UV光照射による除去率20~30%が66~81%へと向上した。UV光照射と触媒による吸着により見積もられる除去

率は45~64%であることから、 NO_x 除去率の場合と同じく触媒表面での反応が除去率向上に寄与していることがわかる。

一方、湿度の高い場合(40%RH)は、触媒が吸着材として働く作用は小さく、 NO_x 除去率で5%以下、ベンゼン除去率で10%以下と低い数値を示している。これは、触媒表面の吸着面が水分子により覆われて吸着効果が薄れたためであると考えられる。また、UV照射と組み合わせた場合も、除去率の向上は5~10%程度しか見られない。これは、触媒層での処理対象ガスの除去反応が、対象ガスが触媒面に吸着してから開始する必要があることを示唆している。

3. 6. 5 まとめ

UV光を照射する反応器と未反応のオゾン分解触媒層を組み合わせて、空気中のガス状汚染物質である NO_x 及びHCガスを微粒子化して除去するシステムの基本的な性能を測定し、以下の知見が得られた。

(1) NO -ベンゼン 空気系に対してUV照射とオゾン分解触媒を組み合わせた場合、低湿度時(相対湿度1%RH)、加湿時(相対湿度25%RH、40%RH)のいずれの場合も、 NO_x (4 ppm)に対して90%以上、ベンゼン(4 ppm)に対して80%以上の除去率が得られた。

(2) NO -空気系あるいは NO -ベンゼン 空気系にUV光を照射した場合、反応器内滞留時間が長い程、凝集や不均一相核生成が進行し、生成粒子は大粒径側に移行する。滞留時間1.89 minのとき、 NO -空気系、 NO -ベンゼン 空気系では、それぞれ、個数濃度のモードは25 nm、90 nm付近に出現した。

(3) 低湿度時はUV照射による粒子化および触媒による吸着の相乗効果によって、 NO_x 、ベンゼンが除去され、さらに触媒の表面反応等によって除去が増進された。加湿時は触媒による吸着割合は非常に小さくなる一方、UV照射により生成したOHラジカルの増加によりガスの粒子変換等の光化学反応が促進され、これが主なガス除去機構となったと考えられる。広範な湿度条件への適用を考えた場合、光化学反応により生成するオゾンの除去のためだけでなく炭化水素ガスの除去率向上のためにも触媒の併用が有効である。

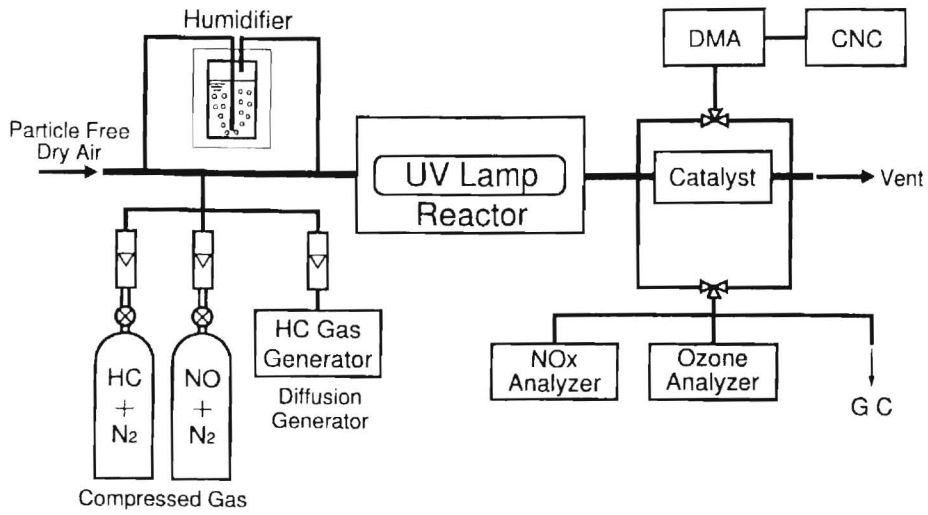


Fig. 3.6.1 NO-ベンゼン-空気系でのUV照射と触媒によるガス処理実験装置フロー図

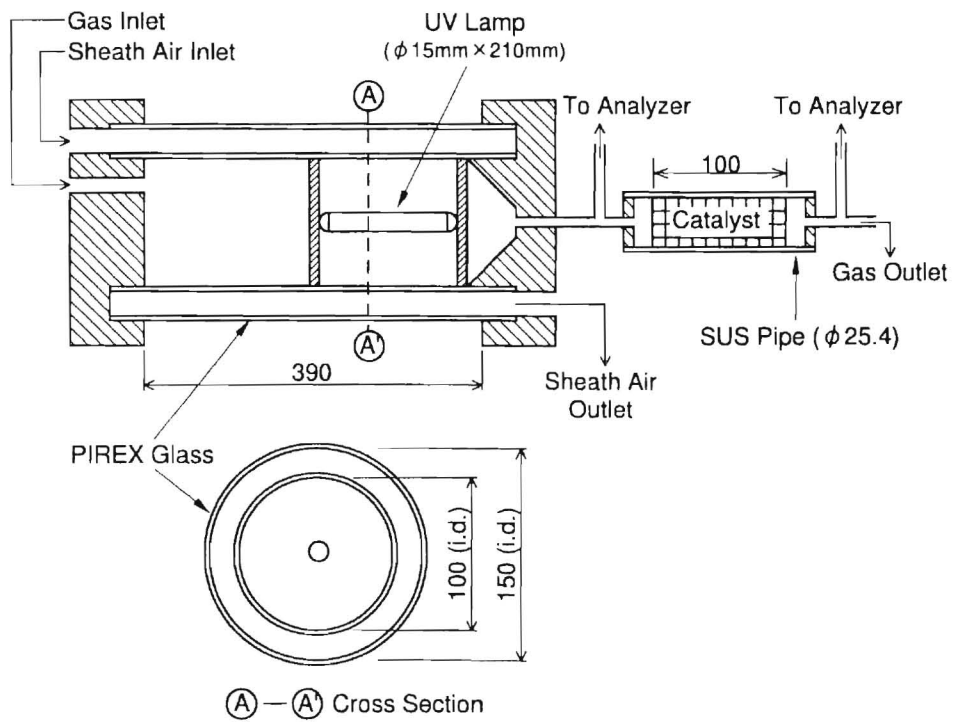


Fig. 3.6.2 UV照射反応器とオゾン分解触媒層

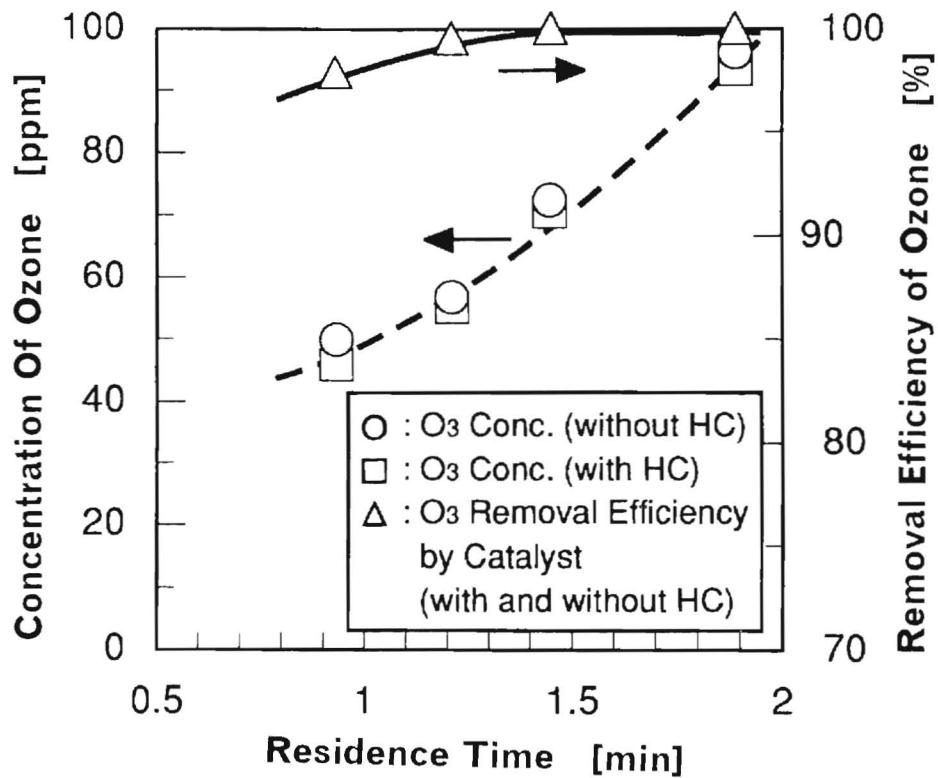


Fig. 3.6.3 NO-ベンゼン-空気系でのUV照射による生成オゾン濃度と触媒によるオゾン除去率

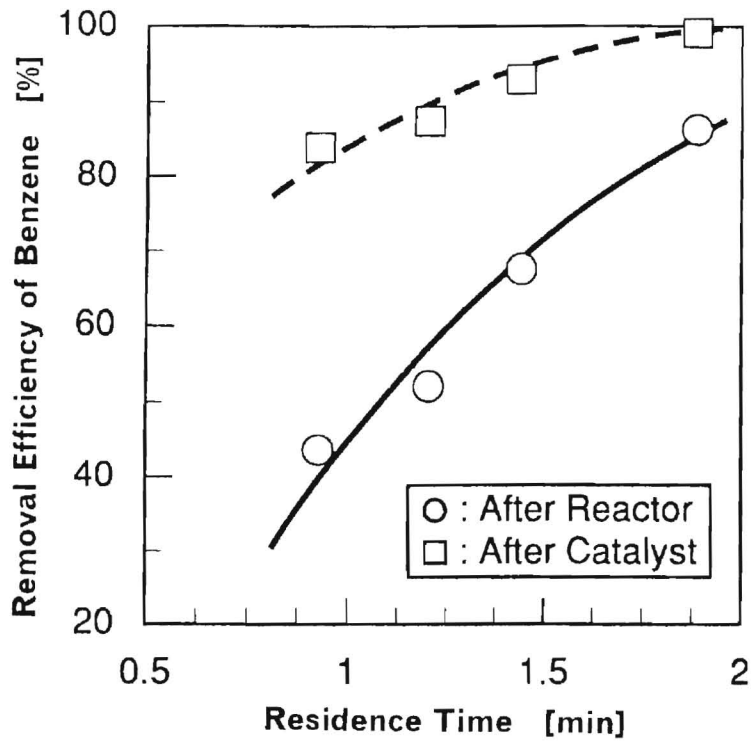


Fig. 3.6.4 NO-ベンゼン-空気系でのUV照射と触媒によるベンゼン除去率に対する滞留時間の影響

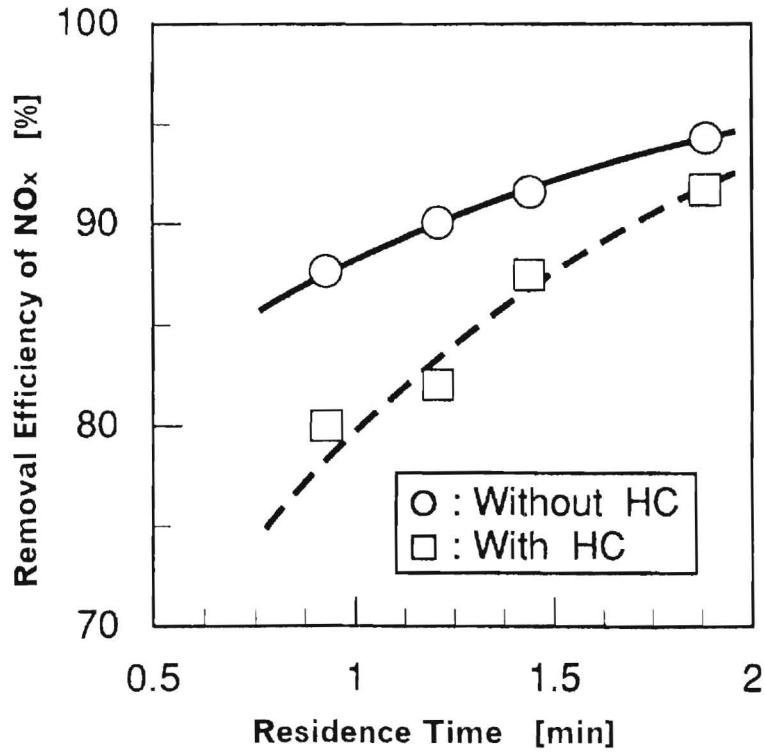


Fig. 3.6.5 NO-ベンゼン-空気系でのUV照射と触媒によるNOx除去率に対する滞留時間の影響

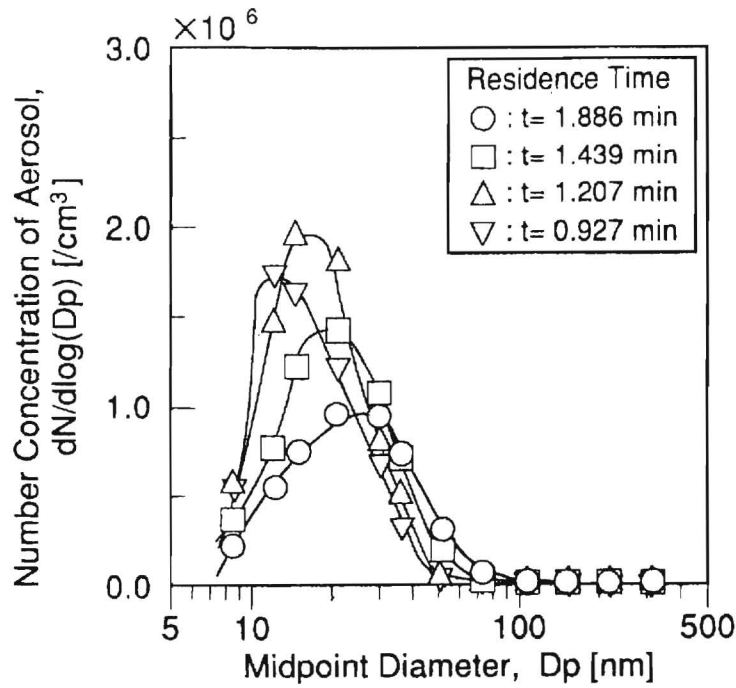


Fig. 3.6.6 NO - 空気系へのUV照射による生成粒子個数濃度粒径分布に対する滞留時間の影響

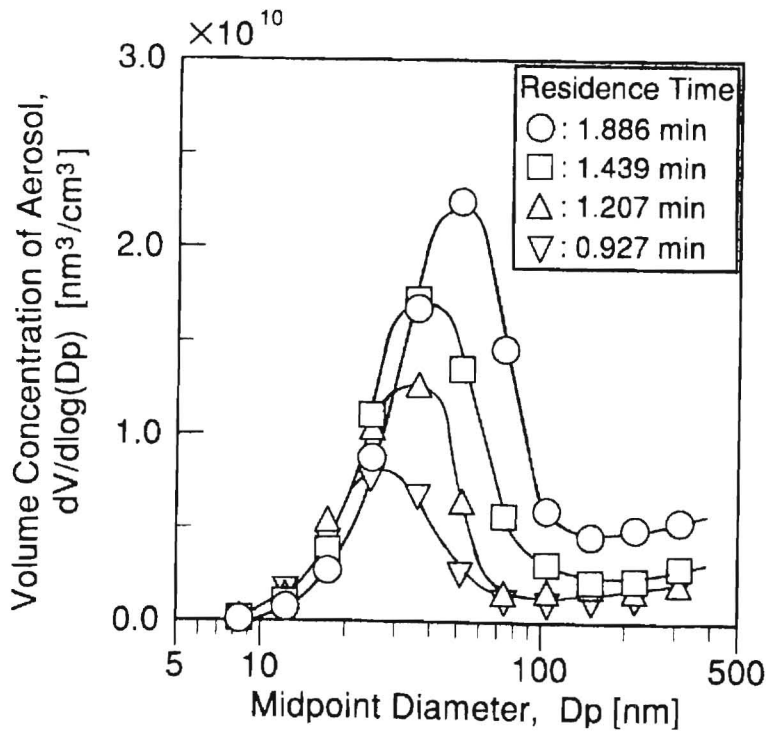


Fig. 3.6.7 NO - 空気系へのUV照射による生成粒子体積濃度粒径分布に対する滞留時間の影響

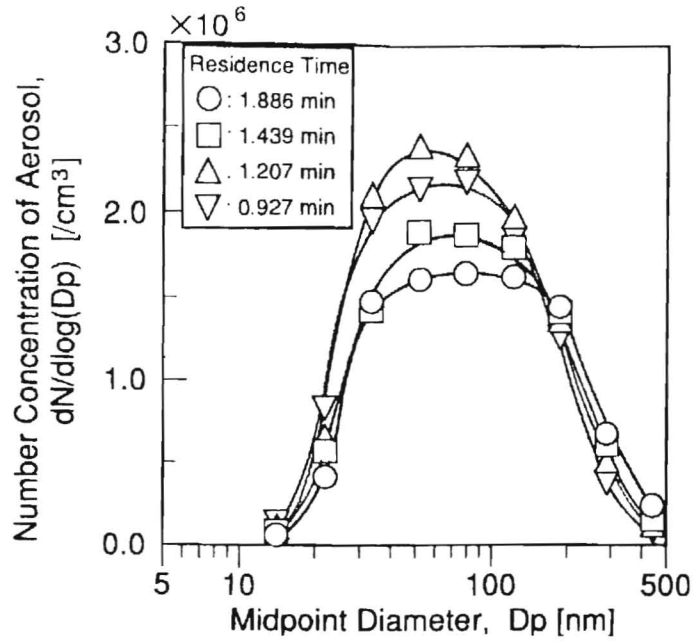


Fig. 3.6.8 NO-ベンゼン-空気系へのUV光照射による生成粒子個数濃度粒径分布に対する滞留時間の影響

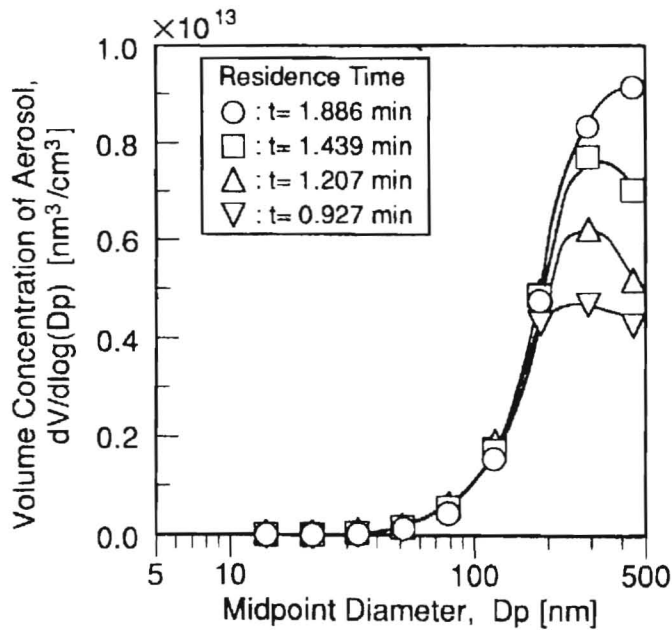


Fig. 3.6.9 NO-ベンゼン-空気系へのUV光照射による生成粒子体積濃度粒径分布に対する滞留時間の影響

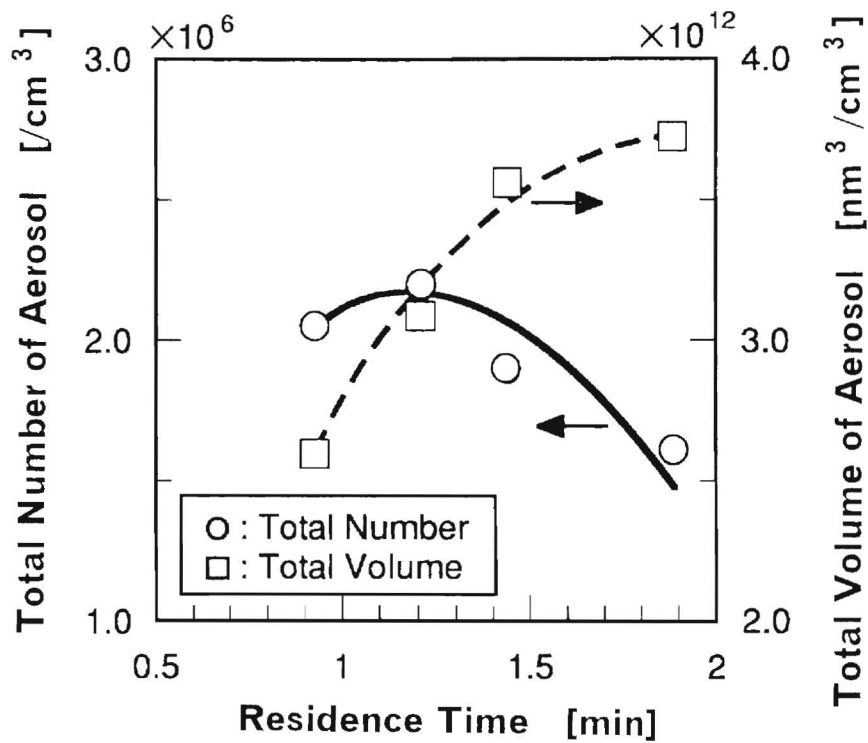


Fig. 3.6.10 NO-ベンゼン-空気系へのUV照射による生成粒子総個数濃度および総体積濃度粒径分布に対する滞留時間の影響

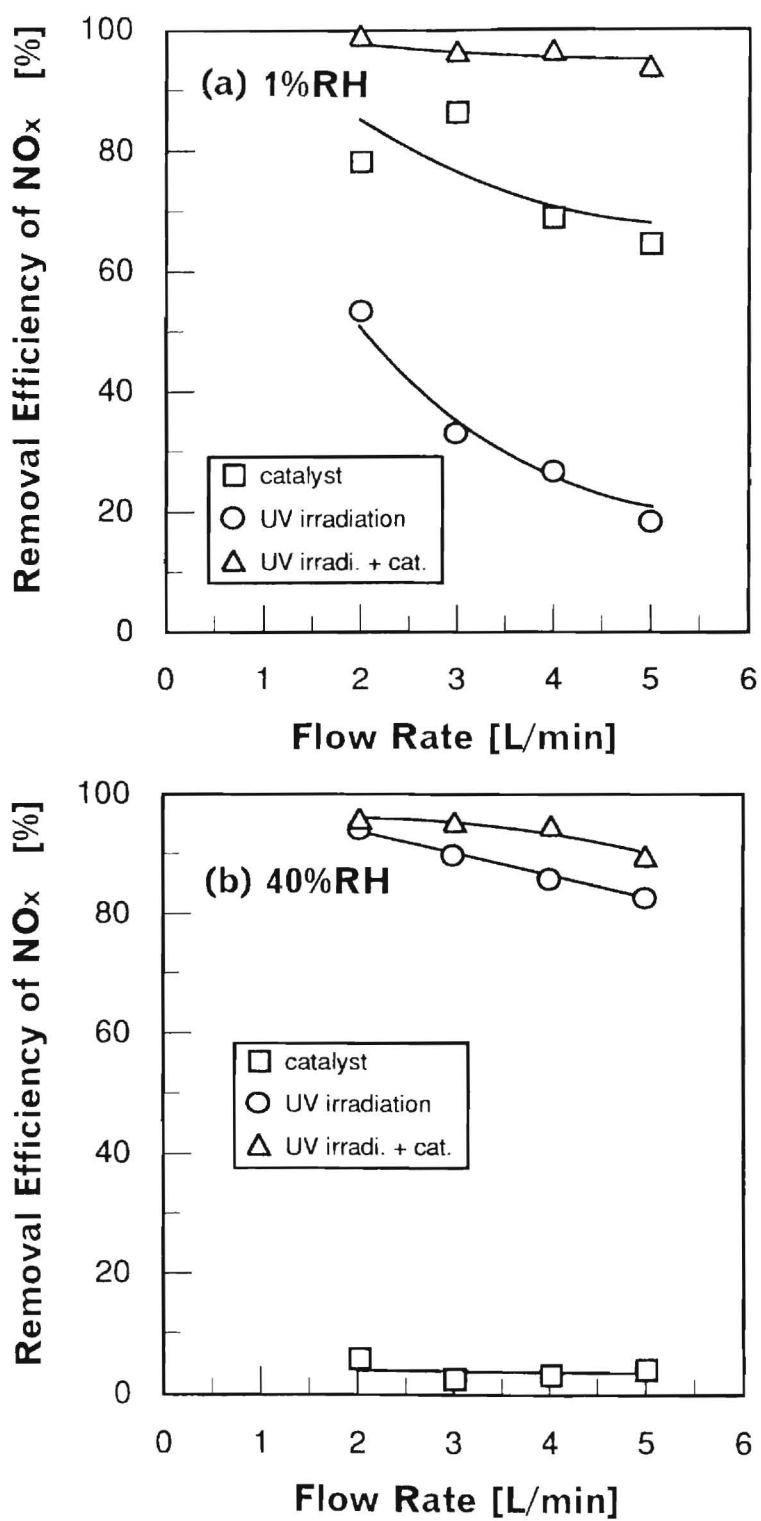


Fig. 3.6.11 NO-ベンゼン-空気系でのUV照射と触媒によるNO_x除去率に対する流量の影響 (湿度(a)1%RH、(b)40%RH)

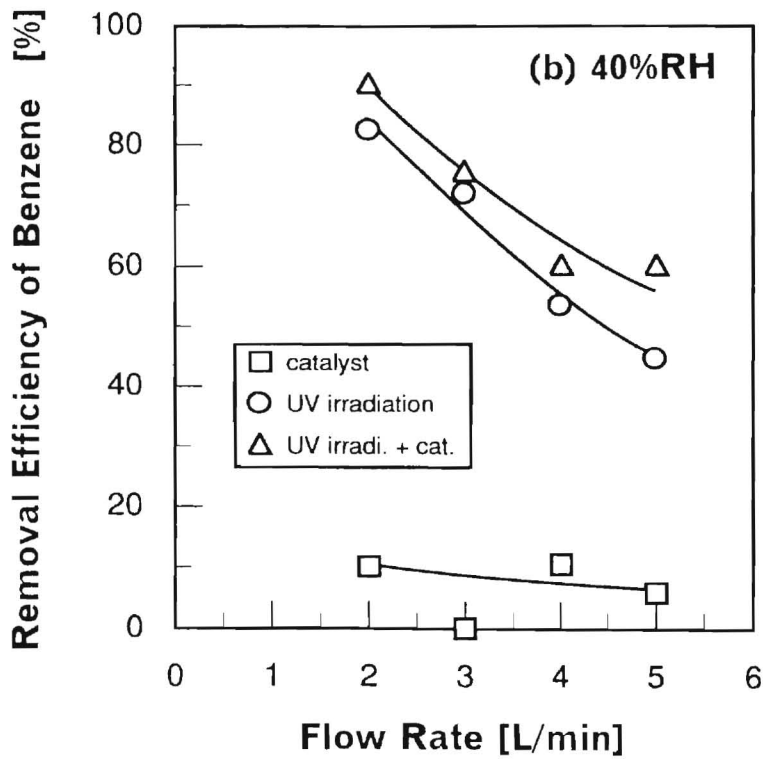
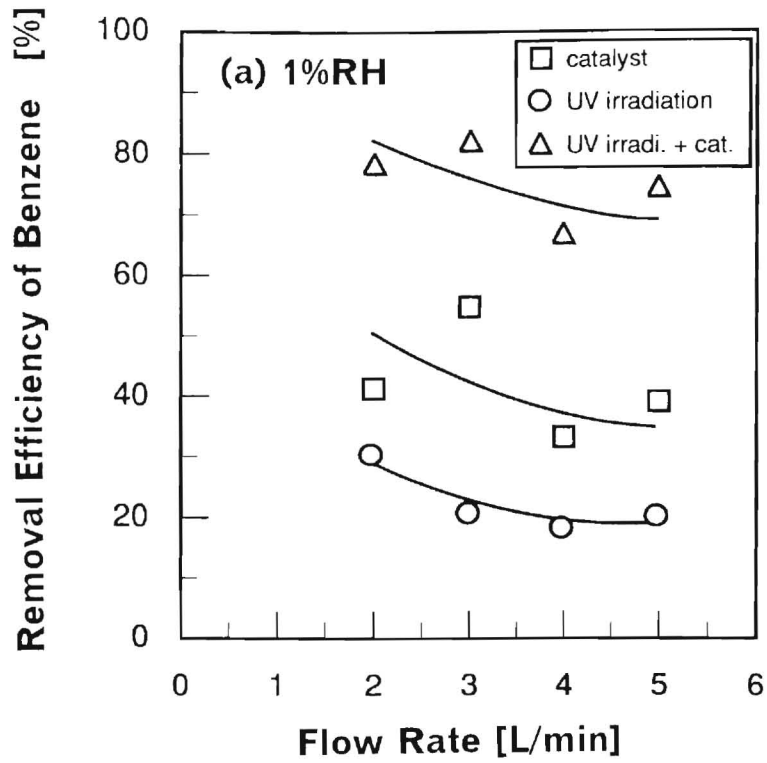


Fig. 3.6.12 NO-ベンゼン-空気系でのUV照射と触媒によるベンゼン除去率に対する流量の影響 (湿度(a)1%RH、(b)40%RH)

3. 7 1 本研究の成果

カス状汚染物質として窒素酸化物と炭化水素蒸気（シクロヘキセン、ベンゼン、トルエン、またはキシレン）を微量濃度含んだ空気流の新しい浄化技術としてUV照射による微粒子化および分解などの光化学反応を利用した除去について、実験室規模の装置による実験を行い、基本的な特性を測定した結果、次のような知見が得られた。

(1) NO_x-シクロヘキセン-空気系での実験により、空気中の微量ガス状汚染物質を除去する方法としてはオゾン注入のみによる暗反応よりも、さらにλ波長254.7 nmのUV照射を加えることによる処理が微粒子化を促進し、除去率が向上することが分かった。さらに、λ波長が184.9 nmと253.7 nmのUV照射のみによる処理が最も微粒子化を促進し、ガス除去率を向上させることが分かった。波長184.9 nmを含むUV照射により、空気中に生成するO₃やOHラジカルなどの反応活性種濃度の増加、および高エネルギーの波長による直接分解が微粒子化促進や除去率向上に有効に寄与していると考えられる。また、空気中の水分濃度の増加により、微粒子化は促進され、除去率は向上する。これは、反応性の高いOHラジカルの濃度の増加による光化学反応の促進と、水分子自体の濃度増加による硝酸ミストなどの水和物の凝集成長反応の増進が寄与しているものと推察される。

(2) UV光（λ波長184.9 nm）照射によりシクロヘキセンはオゾンとの反応性が高いため100%の除去率が得られ、100~200 nmをモードとする微粒子が生成した。一方、NO_xや芳香族炭化水素のベンゼン、トルエン、キシレン（BTX）はOHラジカルとの反応が主な開始反応であり、その除去率にはOHラジカルとの反応速度定数とよい止の相関が見いだされた。BTXの除去率はキシレン>トルエン>ベンゼンの順序であった。また、NO_xとBTXとが共存する場合はOHラジカルに対する競争反応が生じ、NO_xの除去率はやや低下した。

(3) 生成粒子はNO_x-空気系においては20~30 nmの微小粒径にモードを持つ分布をとり、ほとんどが硝酸ミストであると考えられる。炭化水素（シクロヘキセンまたはBTX）を含む系における生成粒子は100~200 nmと比較的大きな粒径にモードを持つ粒径分布を示した。これは炭化水素のオゾンによる開環反応やOHラジカルとの水素引き抜き反応を開始反応として生成した常温で液・固相の化学物質（ジカルボン酸、ジニトロ化合物など）が前駆物質となって粒子核生成反応につながったと推測される。これら生成粒子は反応容器内滞留時間の増加、水分濃度の増加やガス濃度の増加により、生成数の増加あるいは凝縮成長による大粒径化の傾向が確認できた。

(4) 複合金属酸化物を主成分とするオゾン分解触媒とUV照射を組み合わせたシステムにおいて、触媒はUV照射により生成するオゾンの分解だけでなく、特に低湿度時（1%RH）には対象ガスの吸着材として作用し、総合的なガス除去性能を向上させた。また、加湿時は触媒の吸着能は低下するが、UV照射による生成OHラジカル濃度の増加によ

り、総合的には高い除去性能を維持することができた。このように両方のガス除去特性が湿度に対して補完し合う関係にあることから、オゾン分解触媒とUV照射の組み合わせは広範囲な湿度条件に対応できるガス除去システムとして期待できる。

3. 7. 2 空気浄化技術への適用性

小型反応容器（約3 l）の後段1/2の箇所を設置したUVランプ（主波長185 nm、6 W）1本による相対湿度 40 %RH、流量2 L/minのNO_x ベンゼン 空気系へのUV照射によるNO_x、ベンゼン除去率は、それぞれ、94、83 %であった。さらにオゾン分解触媒を通過することにより、NO_x、ベンゼン除去率は95、91 %と向上した。2 L/minにおける照射時間（反応時間）は約47秒と推定されるので、UVランプ本数を増加すれば、NO_xや反応性の高い炭化水素を含有する汚染空気をさらに速い流速でより大量に処理できる可能性がある。NO_x BTX 空気系におけるUV照射による除去率比較実験の結果から、ベンゼンはBTXの中でもっとも除去率の低い物質であることが分かっており、UV照射と複合金属酸化物触媒と組み合わせたガス除去において他のトルエン、キシレンにおいてはさらに高い除去率が得られることが推察できる。さらに、本研究の結果から他の炭化水素についてもOHラジカルとの反応性が既知であれば、炭化水素の除去率ならびにNO_x除去率についての人体の予測が可能である。

UV照射と複合金属酸化物触媒との並用により、乾燥空気においては、UV照射により生成するOHラジカルによる光化学反応と触媒表面への吸着の両方がガス除去に寄与し、加湿空気に対しては、触媒への吸着効果は低下するが生成OHラジカル量が増加し光化学反応が著しく高まることにより、いずれも高い除去率が得られる。このように、光化学反応により生成するオゾン进行处理するという目的だけではなく、広範囲な湿度条件においても高いガス除去率が得られるという点からも複合金属酸化物触媒の利用が有効であると言える。

さらに、実用システムへの適用を考える場合、連続使用の観点から二次生成物の処理用複合金属酸化物オゾン分解触媒の寿命や、吸着能の保持時間を確認するとともに寿命の延長や吸着能の向上についても検討していくことが重要である。

第3章の参考文献／引用文献

- 1) Heisler, S. L. and Friedlander, S. K., Gas-to-particle conversion in photochemical smog: aerosol growth laws and mechanism for organics, *Atmos. Environ.*, 11, pp.157-168, (1977).
- 2) 高橋幹一編著, 応用エアロゾル学, 養賢堂, pp.68-81, (1984).
- 3) Gray, H. A., Cass, G. R., Huntzicker, J. J., Heyerdahl, E. K. and Rau, J. A., Elemental and organic carbon particle concentrations: a long-term perspective, *Sci. Total Environ.*, 36, pp.17-25, (1984).
- 4) Grosjean, D., Particulate carbon in Los Angeles air, *Sci. Total Environ.*, 32, pp.133-145, (1984).
- 5) Schuetzle, D., Cronn, D., Crittenden, A. L. and Charlson, R. J., Molecular composition of secondary aerosol and its possible origin, *Environ. Sci. Technol.*, 9, pp.838-845, (1975).
- 6) Cronn, D. R., Charlson, R. J., Knights, R. L., Crittenden, A. L. and Apple, B. R., A survey of the molecular nature of primary and secondary components of particles in urban air by high-resolution mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 11, pp.929-937, (1977).
- 7) Grosjean, D., Couwenberghe, K. V., Schmid, J. P., Kelly, P. E. and Pitts, J. N. Jr., Identification of C₃-C₁₀ aliphatic acids in airborne particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 12, pp.313-317, (1978).
- 8) Apple, B. R., Hoffer, E. M., Kothny, E. L., Wall, S. M., Haik, M. and Knights, R. L., Analysis of carbonaceous material in southern California atmospheric aerosols. 2., *Environ. Sci. Technol.*, 13, pp.98-104, (1979).
- 9) Atkinson, R., Aschmann, S. M. and Carter, W. P. L., Effects of ring strain on gas-phase rate constants. 2. OH radical reactions with cycloalkenes, *Int. J. Chem. Kinet.*, 15, pp.1161-1177, (1983).
- 10) Grosjean, D. and Friedlander, S. K., Formation of organic aerosols from cyclic olefins and diolefins, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 9, pp.435-473, (1979).
- 11) Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J., Takagi, H. and Akimoto, H., Ozone-cyclohexene reaction in air: quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, 19, pp.935-942, (1985).
- 12) Apple, B. R., Wall, S. M. and Knights, R. S., Characterization of carbonaceous materials in atmospheric aerosols by high-resolution mass spectroscopic thermal analysis, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 9, pp.353-365, (1985).
- 13) 泉克幸, 福山力, 水落元之, 村野健太郎, 尾崎裕, 炭化水素からの有機エアロゾル生成 (4) シクロアルケン-NO_x-加湿空気系からのエアロゾル生成, 第26回大気汚染学会講演要旨集, p.460, (1985).
- 14) 坂本和彦, 中尾伸介, 人塚壯一, 岩本一星, 八巻直臣, シクロヘキセン-NO₂-空気系の光照射反応(V), シクロヘキセンから有機エアロゾルへの変換率, 第25回大気汚染学会空襲要旨集, p.410, (1984).
- 15) Nelson, P. F., Quigley, S. M. and Smith, M. Y., Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney: a quantitative determination using a source reconciliation technique, *Atmos. Environ.*, 17, pp.439-449, (1983).
- 16) Atkinson, R., Aschmann, S. H., Arcey, J. and Carter, W. P. L., Formation of ring-retaining products from the OH radical-initiated reactions of benzene and toluene, *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, pp.801-827, (1989).

- 17) 坂本和彦, 小林政一, 太田裕, 若島克憲, 奥山正喜, 多目的空気清浄器の開発, 第12回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, pp.125-126, (1992).
- 18) Mcgrath, W. D. and Norrish, R. G. W., Proc. Roy. Soc., 254A, p.317, (1960).
- 19) Seinfeld, J. H., Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley & Sons, pp.118-134, (1986).
- 20) Russell, A. G., Cass, G. R. and McRae, G. J., The dynamics of nitric acid production and the fate of nitrogen oxides, Atmos. Environ., 19, pp.893-903, (1985).
- 21) Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J. H., Takagi, H. and Akimoto, H., Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air, Environ. Sci. Technol., 21, pp.51-57, (1987).
- 22) Lugg, G. A., Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air, Anal. Chem., 40, pp.1072-1077, (1968).
- 23) Atkinson, R., Aschmann, S. M., Carter, W. P. L. and Pitts, J. N. Jr., Effects of ring strain on gas-phase rate constants. I. ozone radical reactions with cycloalkenes, Int. J. Chem. Kinet., 15, pp.721-731, (1983).
- 24) Carlier, P., Hannachi, H. and Mouvier, G., The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - a review, Atmos. Environ., 20, pp.2079-2099, (1986).
- 25) Atkinson, R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, Chem. Rev., 86, pp.69-201, (1986).
- 26) Atkinson, R., Aschmann, S. H. and Arcy, J., Formation of ring-retaining products from the OH radical-initiated reactions of o-, m- and p-xylene, Int. J. Chem. Kinet., 23, pp.77-97, (1991).
- 27) Nojima, K., Fukuya, K., Fukui, S. and Kanno, S., Studies on photochemistry of aromatic hydrocarbons. II. the formation of nitrophenols and nitrobenzene by the photochemical reaction of benzene in the presence of nitrogen monoxide, Chemosphere, 4, pp.77-82, (1975).
- 28) Grosjean, D., Reactions of o-cresol and nitrocresol with NO_x in sunlight and with ozone-nitrogen dioxide mixtures in the dark, Environ. Sci. Technol., 19, pp.968-974, (1985).
- 29) Izumi, K. and Fukuyama, T., Photochemical aerosol formation from aromatic hydrocarbons in the presence of NO_x, Atmos. Environ., 24A, pp.1433-1441, (1990).
- 30) 照井定男, オゾン分解・脱臭触媒(TSO触媒), 臭気の研究, 23, pp.25-31, (1992).

第4章 光触媒とUV光照射によるガス除去

4.1 光触媒の利用技術

4.1.1 光触媒の反応機構¹⁾

1972年に本多 藤嶋が二酸化チタン電極を光照射することにより水の分解が起こることを報告して以来、光エネルギーの化学的変換が注目され、金属酸化物や金属硫化物の光触媒作用が広く検討されてきた。

光触媒は光半導体で、その半導体にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光で励起すると、半導体内部に電子・正孔対が生成する。この電子、正孔を表面に取り出し、吸着物質と反応させることができれば、酸化還元反応が進行する。これが光触媒反応である。光触媒で最もよく使われている酸化チタンのバンドギャップは約3 eVであり波長に直すと約400 nmになる。酸化チタンの特徴は励起電子が持つ還元力よりも正孔の持つ酸化力の強さである。400 nmの光の持つエネルギーが30,000 °C以上の熱エネルギーに相当することになる。このような高温では有機物はすぐに二酸化炭素と水に分解されてしまうほどのエネルギーがある。一方の還元反応はその媒体となっている水中あるいは空気中の酸素の還元である。このように、光触媒表面は光の照射を受けて活性化し、いわゆる反応活性種としての働きを持っているといえる。

4.1.2 光触媒の環境浄化技術への応用

水中汚濁物質の分解として有機酸、フェノール類、アルコール類、界面活性剤、シアン化合物、有機塩素化合物（TCE、PCBなど）の除去について研究されている²⁾。また、オゾンと組み合わせて殺虫剤や除草剤の分解も行われている³⁾。

ガス状汚染物質の除去としては、VOC、アルデヒド、ケトン、アルコール、フェノール類、有機塩素化合物、窒素酸化物、悪臭物質（アンモニア、硫化水素など）が研究されている⁴⁾。指宿らは開放系での太陽光による励起と、閉鎖系での人工光によるNO_x除去の研究を実施している⁵⁾。また、自動車の社内の複合悪臭物質（トルエン、キシレン、硫化水素、二硫化炭素など）の浄化に利用している⁶⁾。また、Sanchezらはトルエンとキシレンの除去に用いている⁶⁾。

このように広範な適用先が考えられている光触媒であるが、いかに有効に光を触媒表面に照射するか、また二酸化チタンは粉末であるので、表面積、すなわち反応面積をいかに有効に確保するかが、工学的な課題としてあるのと同時に、二酸化チタンも一種の吸着材であるので、空気浄化技術として利用するために、処理ガスは低濃度の範囲で有効であろうと考えられる。そこで、本研究では、居住環境においてはシックビルンドロームの原因の一つと考えられている建材やオフィス機器からのVOCの除去技術として、また、近年は粒子による汚染よりむしろクリーンルーム内の微量ガス成分を問題にしている半導体製造産業あるいは液晶基板製造産業でのガス除去技術として、光触媒の利用が考えられる。

4. 2 研究目的

第2章では非熱平衡放電プラズマを用いて、数1 ppm～数百ppmの濃度のVOCの除去実験を実施し、第3章では、184.9 nmの高エネルギーの波長を有するUV光照射を用いて、数ppmのNOとVOCを含んだ空気の処理を実施した。いずれの方法も、処理ガス中に多量の反応活性種を生成するため、反応後にもオゾンあるいはNO_xなどの二次生成物が発生し、反応器後段にはその処理用に触媒層あるいは吸着材層を設ける必要があった。しかしながら、処理対象ガス濃度が1 ppm以下の非常に低濃度の場合、オゾンなどの反応活性種を発生することは好ましくない。そこで、新たな環境浄化技術として注目されている光触媒とUV光照射（主波長253.7 nm）とを組み合わせた処理システムが考えられる。本章の研究目的は、居住環境やクリーンルーム環境での空気浄化技術に対応できるような非常に低濃度（1 ppm以下）のVOC除去の特性を把握することにある。除去対象のVOCには大気中でも比較的濃度の高いガス状成分の一つであるトルエンおよび発癌性などが指摘されているベンゼンを用いた。

4. 3 B T Xの除去

4. 3. 1 目的

本研究では、様々なところで問題となっている微量汚染ガスの処理として、ケミカルフィルター法に代わる化学的処理法としてのUV光照射と光触媒反応を用いた技術の特性を把握するために、第3章で実施した光化学反応によるガス状汚染物質のガス-粒子変換機構を利用した粒子化と比較して基礎的検討を行った。対象物質は、トルエンおよびベンゼンである。

4. 3. 2 実験装置

Fig. 4.3.1に実験フロー図と光触媒反応器を示す。微量汚染ガスとしてVOC（トルエンおよびベンゼン）はN₂バランスの標準ガスから供給した。希釈にはN₂または清浄空気を用いた。希釈ガスを加湿器に通すことで湿度調整を行い、また、清浄空気に184.9 nmを含むUV光照射を行うことによりオゾンを発生した。

反応器はパイレックスガラス管（500 mm×170 mmφ）と両端を押さえるテフロン板からなる（容積約10 L）。内部は前半部と後半部の2つに分かれており、前半部には185 nmを含む紫外線ランプ（6 W）2本と主波長254 nmの紫外線ランプ（6 W）3本が設置してある。また、後半部には主波長254 nmの紫外線ランプ（6 W）5本が設置してある。光触媒反応実験を行うときには反応器後半部に調製した光触媒付きガラス棒（15 mm×200 mmφ×8本、20 mm×200 mmφ×1本）を設置する。光触媒は日本エアロジル社のTiO₂（P25）をガラスに塗り、150 °Cにて24時間乾燥させたものである。なお、ここで用いた触媒の総量は0.06gである。

反応器を通過したガス状成分のうち、オゾンは化学発光法オゾン計（KIMOTO製 Model 806A S）、炭化水素はガスクロマトグラフ（SHIMADZU製 GC-14A FID）を用いて計測した。なお、オゾンが生成する際にはGCの前にオゾンスクラバー（KI）を設置し、オゾン

除去を行った。

また、生成した粒子状成分は走査型モビリティ粒子径測定器：SEM S（TSI製 Model 3934）により粒径分布（>10 nm）を、凝縮核粒子測定器：CNC（TSI製 Model 302 2A）により粒子個数濃度（>7 nm）を計測した。

4. 3. 3 結果と考察

(1) UV照射による処理

a) 185nm UV照射

反応器前半部の185 nmを含むUVランプ1本を照射して実験を行った。HC濃度は乾燥空気（RH>5%）または加湿空気（RH<90%）にて希釈し、それぞれ調整し、流速3 L/minで反応を行った。この結果をTable 4.3.1およびFig.4.3.2に示す。このときの滞留時間は約3分である。乾燥条件下では、HC濃度の増加とともに、粒子の成長および粒子生成が促進された。これはHC濃度の増加に伴って反応速度と反応量が増加したため、凝縮および凝集が促進されたためと考えられる。それぞれの濃度において、乾燥条件下に比べ加湿条件下の方が粒子数が多く、粒径も大きかった。これはトルエンがオゾンとの反応性が低いためOHラジカルとの反応性が支配的であることから式(1)~(5)の過程により生成するOHラジカル濃度が増したため、反応速度と反応量が増加したものと考えられる。

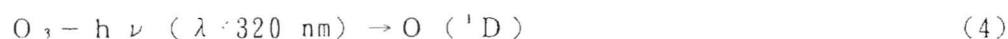


Table 4.3.1 トルエン-空気系への185nm UV照射により生成した粒子の平均径と総量

| Toluene [ppb] | R.H. [%] | Total N ^{a)} [/cm ³] | Total S ^{a)} [nm ² /cm ³] | Total V ^{a)} [nm ³ /cm ³] | Dp (N) ^{b)} [nm] | Dp (S) ^{b)} [nm] | Dp (V) ^{b)} [nm] | O ₃ [ppb] |
|---------------|----------|---|---|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|
| 200 | < 5 | 1.93×10 ⁴ | 2.42×10 ⁸ | 4.05×10 ⁹ | 55 | 101 | 150 | 98 |
| 400 | < 5 | 4.53×10 ⁴ | 1.17×10 ⁹ | 2.77×10 ¹⁰ | 77 | 142 | 183 | 102 |
| 600 | < 5 | 6.99×10 ⁴ | 2.46×10 ⁹ | 6.77×10 ¹⁰ | 90 | 165 | 206 | 93 |
| 200 | > 90 | 1.22×10 ⁵ | 2.63×10 ⁹ | 6.05×10 ¹⁰ | 69 | 138 | 183 | 40 |
| 400 | > 90 | 1.35×10 ⁵ | 4.93×10 ⁹ | 1.43×10 ¹¹ | 89 | 173 | 216 | 41 |
| 600 | > 90 | 9.70×10 ⁵ | 5.90×10 ⁹ | 2.10×10 ¹¹ | 116 | 214 | 252 | 40 |

a) Total N : total number, Total S : total surface, Total V : total volume

b) Dp (N) : mean number diameter, Dp (S) : mean surface diameter, Dp (V) : mean volume diameter

加湿条件下のみの反応の比較では、乾燥条件下と同様にH Cの増加により、Total Vと平均粒径の増加から粒子が成長していることが分かる。しかし、H C濃度が400 ppbから600 ppbへと増加したとき、粒子数は減少していることがTable 4.3.1からわかる。これは既に生成している粒子への凝縮及び凝集効果が支配的となり、粒子数が減少し、体積濃度が増加したものと考えられる。このことはTable 4.3.1のTotal VとTotal Nの比較からもわかる。

また、窒素希釈にて同様の実験を行った。185 nmを含む紫外線ランプを1本照射し、光化学反応を行った。加湿器に窒素ガスを通すことで湿度調整を行い、このガスにてH Cを希釈して濃度を400 ppbに調整した。この時の流速は3 L/minである。結果をFig. 4.3.3に示す。この時、窒素希釈のみでは光照射を行ってもトルエンはほとんど除去されず、加湿を行うに従いトルエンの除去率が向上した。この系では酸素が存在しないため、式(2)~(5)によるOHラジカルは生成しない。これらの事により185 nm紫外光による光照射では、式(1)による水の直接分解によるOHラジカル生成がトルエンの除去に寄与する割合も大きいと考えられる。

b) オゾン添加 + 254 nm UV 光照射

254 nm紫外光の光照射下でのオゾン添加によるトルエンの除去率への影響をFig. 4.3.4に示す。この時のトルエンの初期濃度は400 ppb、湿度50 %、流速3 L/minにて実験を行った。光照射のみ、また、オゾン添加のみではいずれもトルエンの除去は見られなかった。一方、254 nm UVランプ6本の光照射下でのオゾン添加時にはトルエンの除去が見られた。これは先に述べた反応式(4)、(5)により発生したOHラジカルによりトルエンが分解したと考えられる。そのためオゾン添加量の増加によるOHラジカル濃度の増加のため、トルエンの除去率も向上したものと考えられる。

(2) 光触媒反応 (254 nm 紫外光照射)

a) 光触媒反応によるトルエンの除去

Table 4.3.1に示したように185 nmの紫外線照射によるH Cの分解では高濃度のO₃が生成するため、O₃を発生しない254 nmの紫外線照射下で光触媒を用い、H Cの処理を検討した (Fig. 4.3.5)。光触媒は反応器後半部に設置した。希釈は乾燥空気 (RH < 5 %)で行い、初期トルエン濃度は400 ppb、流速は1.5 L/min、滞留時間は約7分である。反応器にトルエンを流し、濃度が安定したところで反応器後半部の紫外線ランプを5本点灯した。1時間ほどで一定な濃度に達し、この時のトルエンの除去率は95 %に達した。

12時間照射後紫外線ランプを5本から1本に変えたところ、1時間ほどで安定し、トルエンの除去率は85 %を維持していた。このことから光触媒によるトルエン除去率は光強度依存性があるものの、ランプ1本でもかなりの除去率が得られることがわかった。なお、このときH Cの測定と同時に粒子とオゾン濃度も測定したが、いずれの生成も見られなかった。

b) トルエンの初期濃度影響

トルエンの初期濃度を変化させ、254 nm紫外光による光照射にて光触媒反応を行った。

この結果をFig. 4. 3. 6に示す。このとき湿度5 %以下、流速3 L/minにて実験を行った。トルエンの濃度の増加とともに、トルエンの除去率が減少しているのがわかる。しかも、光強度の少ないときの方がこの傾向が顕著に現れている。光触媒反応は光により孔と電子に分かれ、これが様々な物質と反応する。そのため、トルエン濃度が増加すると、その光触媒上の吸着割合が減り、そのため、除去率が減少すると考えられる。また、光強度が低い場合は光触媒上の反応活性種の量が少ないため、トルエンの初期濃度の影響を大きく受けたためと考えられる。

c) 流速の影響

トルエンの初期濃度を400 ppbに一定とし、湿度を5 %以下とし、流速を上げ光触媒反応を試みた。その結果をFig. 4. 3. 7に示す。この結果もトルエンの初期濃度と同様の結果が得られた。流速の増加に伴い、トルエンの除去率は減少した。そしてこの傾向は光強度の低い方が顕著に見られた。これについても、トルエンの初期濃度と同様に、流速が上がることによって汚染物質の供給量が増し、それに対する光触媒上の活性種量が不足するため、トルエンの除去率が減少したものと考えられる。

d) 光触媒反応によるベンゼンの除去

トルエンと同様にベンゼンについても254 nm-U Vランプ5本を照射したときの光触媒反応実験を行った。この結果をFig. 4. 3. 8に示す。このときベンゼンの初期濃度400 ppb、湿度5 %以下、流速3 L/minにて実験を行った。ベンゼンもトルエンと同様に高い除去率が得られた。また、これは長時間この値をほぼ維持するものと推定された。

4. 4 まとめ

(1)185 nm紫外線照射下での光化学反応による乾燥空気中のトルエンの粒子化はH C濃度の増加につれて、粒子成長及び粒子数の増加が見られた。また、媒体の加湿により、H Cの除去率は向上し、粒子成長及び生成粒子数の増加が観測された。

(2)254 nm紫外線照射下での光触媒反応によるトルエン、ベンゼンの除去率はそれぞれ95 %、90 %が得られた。光触媒反応は光照射のみでは本来なら反応しない光強度で、O₃、粒子ともに発生させることなく、ガス処理を行うことができるので、新たな化学的ガス処理の方法として期待される。

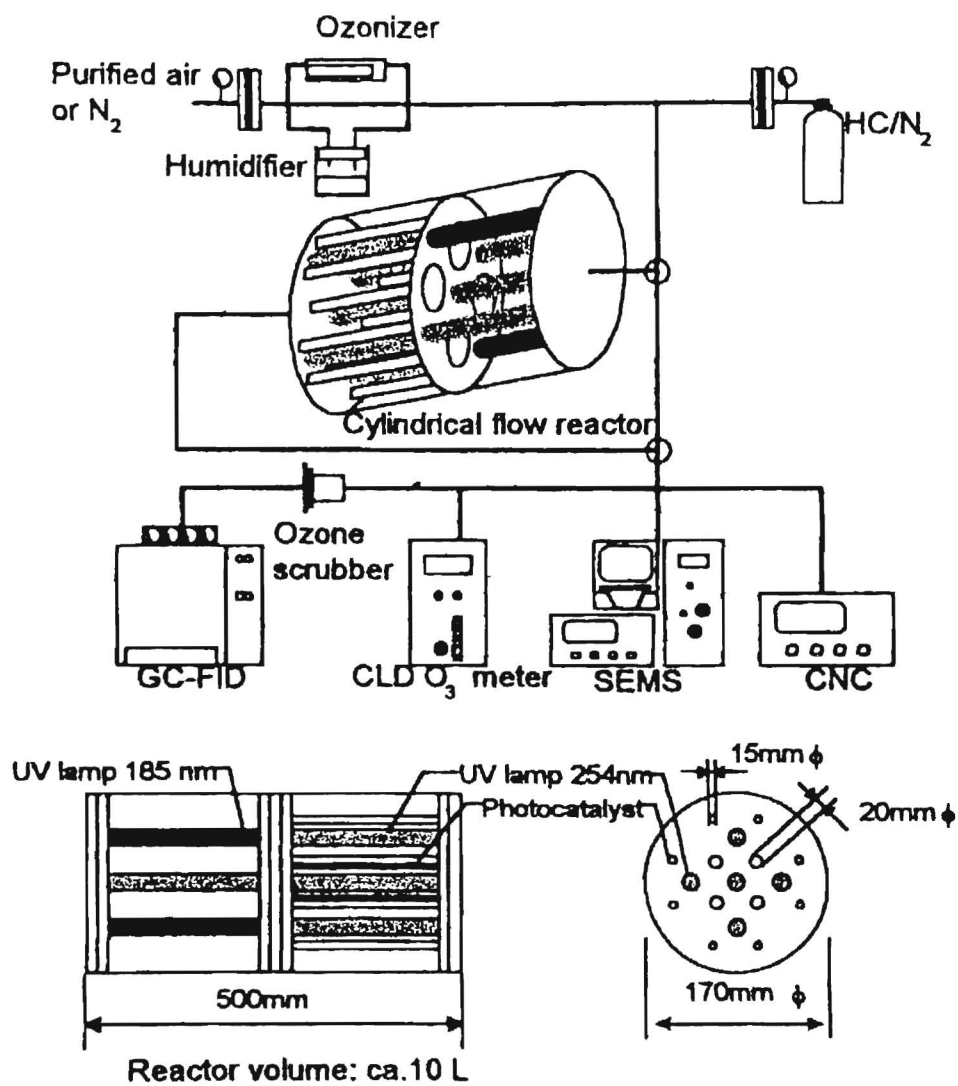


Fig. 4. 3. 1 光触媒反応器および実験装置フロー図

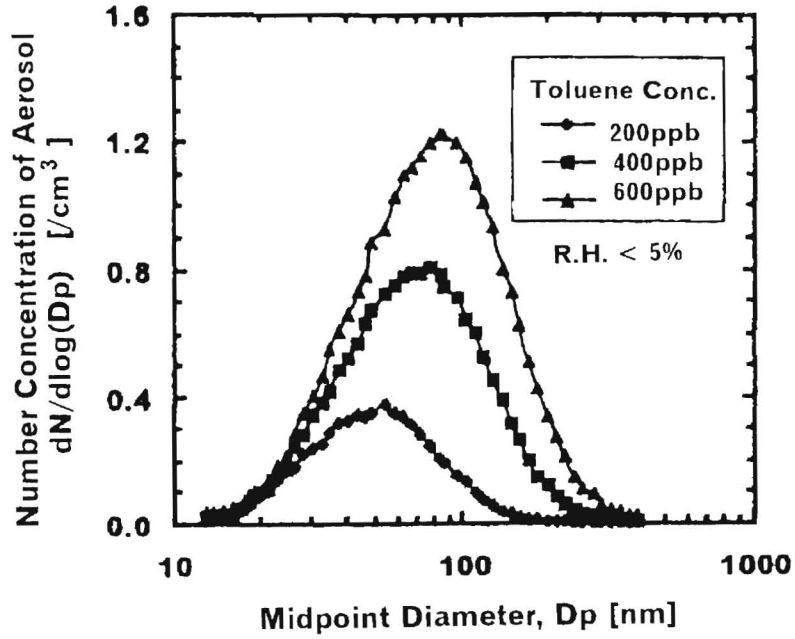


Fig. 4.3.2 トルエン-空気系での185nm-U V 光照射による生成粒子個数濃度分布に対する初期トルエン濃度の影響

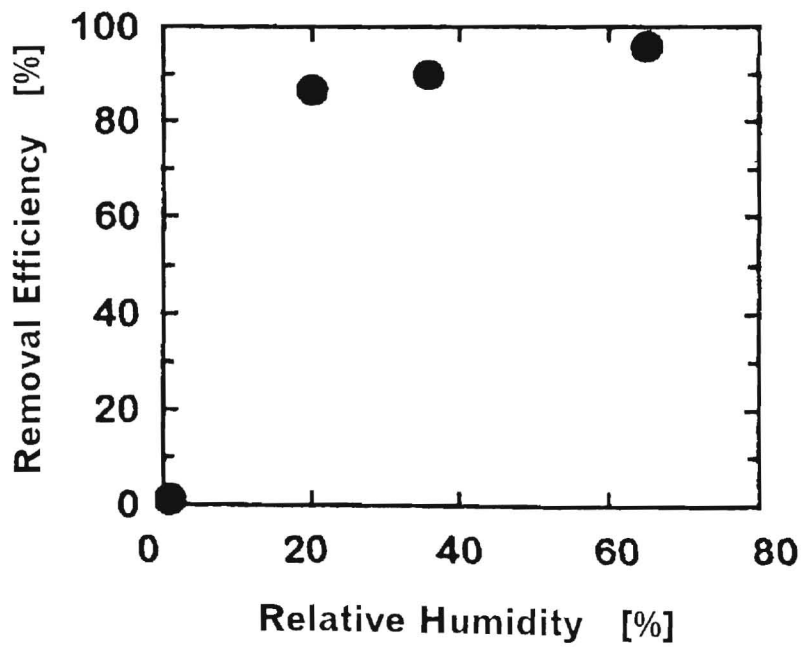


Fig. 4.3.3 トルエン-窒素系での185nm-U V 光照射によるトルエン除去率に対する初期オゾン濃度の影響

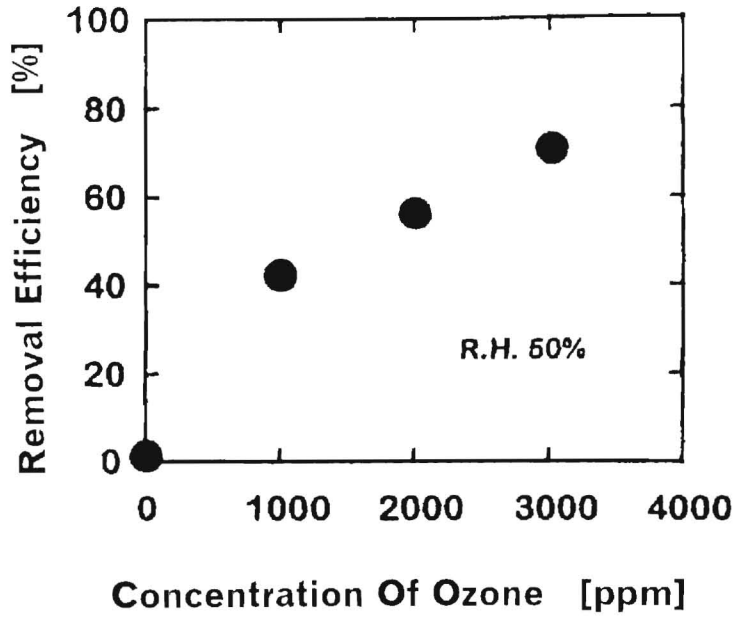


Fig. 4.3.4 トルエン-オゾン-空気系での254nm-U V 光照射によるトルエン除去率に対する初期オゾン濃度の影響

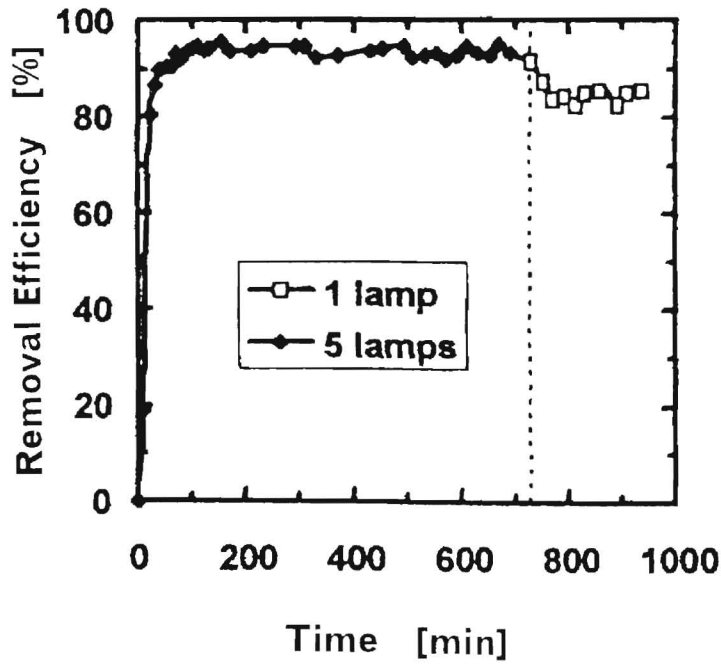


Fig. 4.3.5 トルエン-空気系での光触媒と254nm-光照射によるトルエン除去率

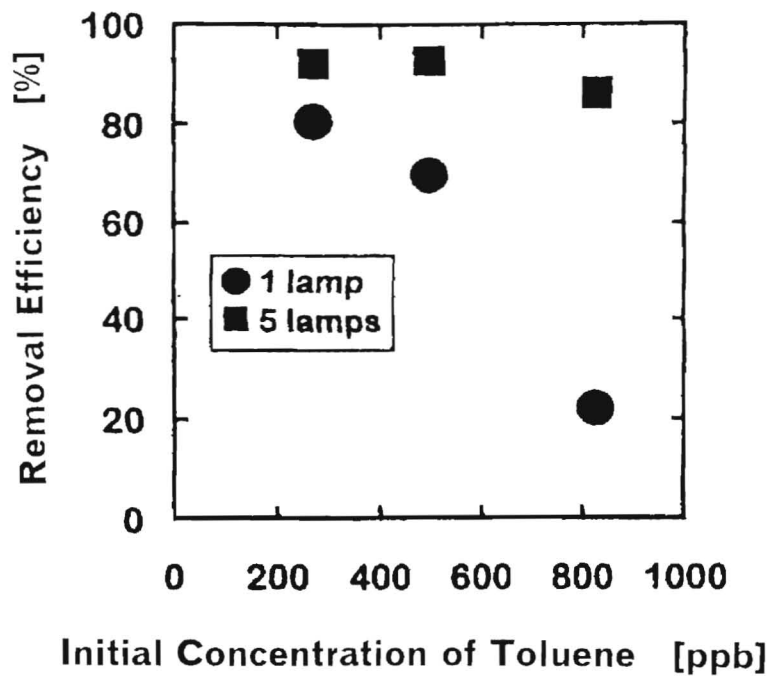


Fig. 4.3.6 トルエン-空気系での光触媒と254nm-U V光照射によるトルエンの除去率に対する初期トルエン濃度とU V光強度の影響

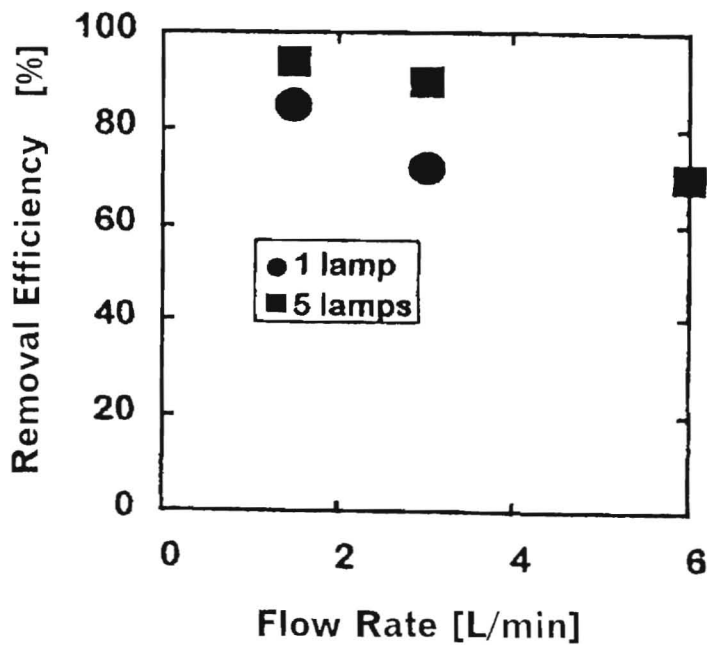


Fig. 4.3.7 トルエン-空気系での光触媒と254nm-U V光照射によるトルエンの除去率に対する流量の影響

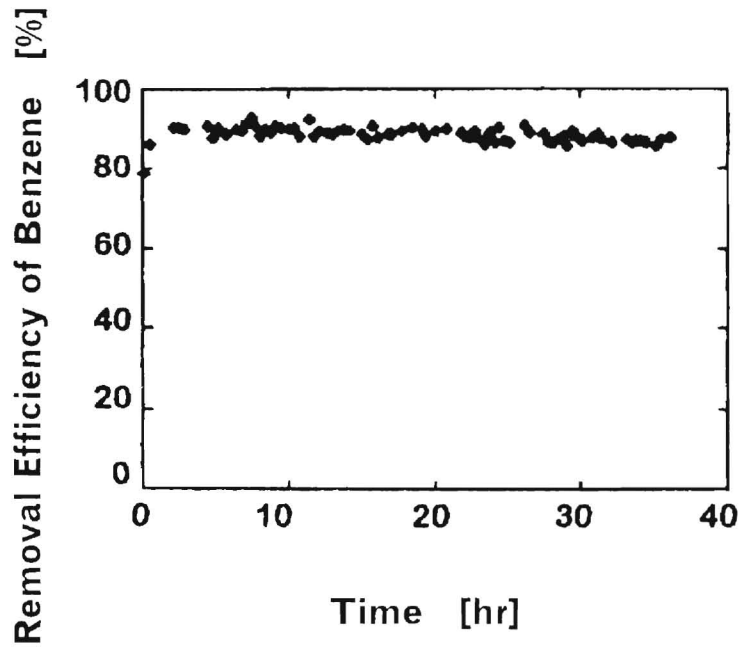


Fig. 4.3.8 ベンゼン-空気系での光触媒と254nm-U V 光照射によるベンゼン除去率

第4章の参考文献／引用文献

- 1) 藤嶋昭, 環境触媒と表面科学 環境浄化のための光触媒, 表面科学セミナー, 15, pp.61-68, (1995).
- 2) 指宿克嗣, 光触媒の特徴とNO_x等大気汚染物質除去への応用, 技術情報協会セミナーテキスト, pp.5-6, 東京, 7月21日, (1994).
- 3) 田中啓一, オゾンと光触媒の組合せによる有害物質の高効率分解, 第5回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.1-3, (1996).
- 4) 大内日出夫, 指宿克嗣, 竹内浩士, 忽那周二, 小原ひとみ, 光触媒による大気汚染物質の除去技術の開発に関する研究, 環境保全研究成果集 1993, Pt 1, 35-1-11, (1994).
- 5) 鈴木賢一郎, 環境触媒と表面科学 光触媒による車室内の空気浄化, 表面科学セミナー, 15, pp.105-119, (1995).
- 6) Blanco, J., Avila, P., Bahamond, A., Alvarez, E., Sanchez, B. and Romero, M., Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst, Catal. Today, 29, 1/4, pp.437-442, (1996).

5. 1 得られた成果と各方式の特徴

実験結果から、反応活性種を利用した空气中ガス状汚染物質の除去技術として、放電プラズマ反応器+吸着材システム、185 nm UV光+オゾン分解触媒システム、それと254 nm UV光+光触媒(TiO₂)システムの3つの方式を提案した。

実験結果に基づく各方式の特徴をTable 5.1に示す。なお、放電プラズマは、特に除去率が高いという理由から、パルス同軸コロナ方式を代表に選んだ。

(1)非熱平衡放電プラズマ方式は、数十ppmから数百ppmの、比較的高濃度のVOCに対して80%以上の高効率で除去が可能であり、反応時間が数秒以下と短いことが特長である。また、プラズマ方式によって二次生成物の成分(特に、オゾンと窒素酸化物)が異なることが把握できた。エネルギー効率は一般的傾向として、除去率が上がる条件(印加電圧大、流量小)ではトがるので、用途によってどちらを優先するかで、決定すべきであろう。

後段に吸着材あるいは触媒を設けることにより、ほとんどの二次生成物の除去が可能となる。なお、実用化のためには対象物質を処理したときに発生する二次生成物を把握しておくことと、後段の吸着材の長期的な性能の測定が必要となろう。

(2)185 nmの波長を有するUV光によるガス状汚染物質の処理によって、NO_xは硝酸ミストあるいはニトロ化合物となり、また、HCは低蒸気圧化合物になることにより多量の粒子が生成することがわかった。OHラジカルとの反応が主たる反応形態となるHCについては、OHラジカルとの反応性とHC除去率に、よい相関が見いだされた。このことから、OHラジカルとの反応速度定数が既知の物質についてはおおよその除去率を見積もることがきる。反応器後段の複合金属酸化物オゾン分解触媒は、低湿度時は発生オゾンの処理と同時に複合金属酸化物オゾン触媒は未処理のHCを除去する働きを持つことがわかった。また、UV光照射強度を上げることによって、反応時間をさらに短縮する可能性が示唆された。

(3)反応時間が十分とれる場合、オゾンあるいはその他の有害二次生成物の発生を極力避ける方法として、254 nmのUV光と光触媒との組み合わせが有望である。光触媒の表面積を増加させることにより、反応時間を短縮することが考えられる。なお、この方式は触媒表面での反応が主体であるため、長期的な触媒の寿命と湿度(水分)に対する耐久性について調査しておく必要がある。

Table 5-1 反応活性種を用いた3方式の空気浄化システムのガス除去性能の比較

| Treatment System Reactor Supplementary Method | Residence Time Reactor Suppl. Method | Removal Efficiency | | By products | |
|--|--|--------------------|------------------|---|----------------------|
| | | NO _x | Toluene | Remov- able | Unremov- able |
| Pulsed Corona Plasma + Adsorbant | 0.1min-0.2min | - | 100% (200ppm) | O ₃ , HNO ₃ particle | CO, N ₂ O |
| 185nmUV Light Ozone Catalyst | 0.8min:0.1min | 80% (4ppm) | 82% (4ppm) | O ₃ particle | CO |
| 254nmUV Light with Photocatalyst(TiO ₂) | 7min | | 90% (0.4ppm) | | |

5. 2 今後の課題

(1) 非熱平衡放電プラズマによるガス処理技術については除去率も高く、反応時間も高々秒オーダーで処理が可能であるという特徴を持つことが分かった。この方式の課題は、プラズマ反応による二次生成物の処理にある。処理対象ガスが低濃度の場合でも、高い除去率を得るためには、オゾンや窒素酸化物のような空気を原料とした有害な二次生成物が発生し、また、処理対象ガスからの二次生成物の中にも除去すべき物質が存在する場合があります。本研究では、主たる二次生成物の定性的な分析を行ったが、微量であっても毒性の高い化学物質を生成している可能性も示している。従って、これら微量の二次生成物の定性的かつ定量的分析が今後の課題となってくる。

また、非熱平衡プラズマと他のガス除去技術を組み合わせる方法が考えられる。例えば、パッキング方式の場合で、ペレットにある触媒を担持させて、対象ガスの除去率を向上させるとともに、有害な二次生成物の発生を抑えるといった工夫を施す必要がある。また、本研究で用いたようにプラズマ反応器の後段に吸着材や触媒層を設けて、二次生成物の除去を図るためにも、有効な吸着材の選定のための定性的、定量的な化学分析データの蓄積が必要である。

(2) 184.9nm波長を有するUV光照射によるガスの微粒子化は、大風量の外気処理用としては、まだ、反応時間が1分近くかかり長いといえる。さらに反応速度を高める方法として、流路をUVランプの近傍に狭め、照射強度を高めることが考えられる。今回の実験においては、内径が210mmと100mmの反応器を用いて行ったが、その差によっても除去率の明らかな向上が見られている。今後さらに、流れを向上してUVランプ強度の高い領域に有効に処理ガスを通わせることにより、あるいは、UVランプを多数本使用して照射強度を高めることにより、反応時間の短縮を図ることが必要となろう。また、オゾン分解触媒との併用によって、相互補完により広い湿度範囲における高い除去率が達成されたが、このデータについては長期的なデータ取得により、有効性を確認する必要がある。

(3) 光触媒を用いることにより、波長253.7 nmの比較的低エネルギーの光照射によっても反応時間をある程度確保した場合、VOCガスを除去できるという基本的性能が明らかになった。光触媒の反応は触媒表面上で生じているため、ガス流の光触媒との接触面積を広くとり、かつ、その表面に有効に光を照射するような設計をすることが重要である。課題としては、光触媒自体が一種の吸着材としての作用を有しているため、処理対象ガスの吸着による破過の速度が、触媒反応の速度を超えない濃度範囲を把握することにあるのではないか。

【謝 辞】

研究の推進ならびに論文作成にあたり、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を頂いたし指導教官の埼玉大学大学院教授 坂本和彦博士には、ひとかたならないお世話になりました。感謝の念に耐えません。また、副指導教官の岩本一星教授、古閑一郎教授には、時に応じて有益な助言を頂き、ご指導を賜りました。さらに、石谷治助教授には、研究遂行にあたり適切な助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

また、カナダのマクマスター大学のJ. S. Chang教授とA. A. Berezin教授には放電プラズマの研究全般にわたりご指導を賜り、特に、J. S. Chang教授にはカナダ滞在中は公私ともに大変お世話になりました。さらに、放電プラズマの研究者(当時、Research Triangle Institute部長)山本俊昭博士にも、研究実施に伴い大変お世話になり、貴重なデータを提供して頂きました。あわせてここに感謝の意を表します。そして、豊橋技術科学大学教授水野彰博士には、研究手法について折に触れ助言を頂きました。感謝致します。

株式会社朝日工業社の方々には、社会人入学の承認と援助を頂き感謝致します。特に、現技術研究所長 永井国雄氏、前所長 松本陽一博士の暖かいご支援があればこそその学位取得であったと、心より感謝致しております。さらに、今回の社会人入学をご承認頂きました須藤研一郎会長、高須康有社長、前技術本部長 福谷守弘専務取締役のご理解と現本部長 増喜博文常務取締役のご協力に格段の感謝の意を表します。また、本研究の端緒となった放電プラズマの研究推進にご尽力頂いた元技術本部長 鎌田吉雄相談役と元技術研究所長 澁谷章氏にも謝意を表します。

研究実施におきましては、実験実施を中心に多大な協力を頂いた朝日工業社 田村穂氏、埼玉大学大学院 井上淳氏に感謝致します。また、放電プラズマ実験におきましては、日本大学生産工学部(当時)の平田尚史博士にご協力を頂きました。感謝致します。その他、一緒に研究に携わった朝日工業社 本川重夫氏、飯島一浩氏のご協力に謝意を表します。

その他にも、研究遂行、論文作成に当たり有形無形の協力を頂いた方々が数多くおられます。ここにあわせて謝意を表します。

平成9年2月

河野仁志