

高熱流速マイクロプラズマを用いた 空気浄化プロセスに関する基礎研究

Basic study on air purification process using high-heat-flux micro plasma

循環制御研究室 06ME220 長澤 一真 (Kazuma NAGASAWA)

指導教員 坂本 和彦 教授

(関口 和彦 助教)

Abstract

A new air purification device using high-heat-flux micro plasma was developed and its fundamental application to VOC/nanoparticles degradation in Ar and Air was demonstrated in this study. In this device, most VOC/carbon nanoparticle were completely decomposed by the plasma reactor, and the removal ratio was changed by the input power. And Various parameters for plasma reaction such as Ar and air flow rate, input power, VOC concentration, etc, and decomposition products concentrations of NO, NO₂, O₃, CO, CO₂, and particles were also investigated in this study. From these results, it was thought that the VOC/carbon nanoparticles were decomposed by thermal oxidation and partly mineralized to CO and CO₂. Furthermore, a degradation process of VOC/nanoparticles with high-heat-flux micro plasma and using absorbent-filter was suggested for the application to actual environment.

keywords: high-heat-flux micro plasma, carbon nanoparticle, VOC, complete decomposition.

1. はじめに

近年では自動車の排ガスに含まれる粒子状物質の健康影響が懸念されており、その中でも粒径 50 nm 以下の超微粒子（ナノ粒子）による健康影響が注目されつつある。これは、粒径が小さいために人体に取り込まれる際には肺胞の奥まで到達し、肺組織やリンパ節に長期間蓄積されることで、発がんリスクを高める可能性が指摘されたためである¹⁾。

このナノ粒子の問題をさらに複雑にしているのが揮発性有機化合物（VOC）である²⁾。VOC とは、揮発性を有し大気中でガス状となる有機化合物の総称であり、光化学スモッグだけでなくナノ粒子の生成や粒子成長にも寄与する。この VOC の排出を抑制するために 2004 年に大気汚染防止法が改正され、工場や事業所等への排出規制が行われ始めている。

VOC/ナノ粒子の分解除去において効果的とされる技術のひとつにプラズマがある。このような中で、直接分解を意図したプラズマ法を用いた空気浄化手法が複数報告されているが、プラズマ法を用いる場合、空間内でのプラズマと汚染物質の接触確率、単位面積当たりの低いプラズマ密度が問題となる。実際、活性種を分解に応用する低温プラズマ技術では、VOC 分解に応用実用化されているが、ナノ粒子等の粒子状物質の直接分解の報告はほとんど無い。

そこで本研究ではナノ粒子/VOC の同時除

去を目的とし、高いエネルギー密度を持つ高熱流束マイクロプラズマ（以下 MP）技術を用いた空気浄化について検討を行う。

マイクロプラズマとは、ミリメートル以下の微小なプラズマの総称を指す。本研究では MP の発生に、大気圧放電が可能な 144 MHz 帯の高周波放電を用い、石英管内でプラズマを形成させることにより、実効的に極めて高い熱流速密度を得た。その結果、局所的にガス温度を 1500 °C 以上まで簡単に引き上げることができ、ナノ粒子/VOC を同時に分解除去可能な熱源として、十分期待できるものとなった。また、本手法は装置全体を小型化できるため、安価で汎用性の高い装置が作製可能であるという特徴も有する。

2. MP 発生装置の構築

MP を用いた空気浄化プロセスを検討するにあたり、**Fig. 1** に示す発生手法を開発した。これは石英ガラス製の中空の細い管の中で Ar プラズマを発生させ、ナノ粒子/VOC を直接導入し分解処理する。

このプロセスを実現するために MP を安定発生できる電極配置等を検討した。以下にその構築部分とその結果についてまとめる。

2.1. 電極の形状

電力を効率的に電極に伝えるために、電極の形状を円形とした。また、プラズマ電極では、一般的にアルミナ、タングステンが多く用いられる^{2,3)}が、ここでは銅を電極として使用した。これは他の金属と比べ、高い電気

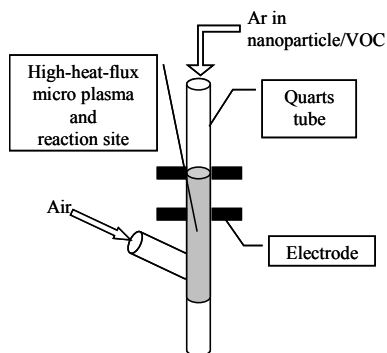


Fig. 1. Direct degradation of nanoparticle/VOC using MP.

伝導性を持つこと、また、同レベル以上の電気伝導性を持つ物質と比べた場合に、コストがかからないことから選択した。また、電極には酸化を防ぐために金メッキを施した。

2.2. 電極間距離

本装置では、電力値を 0~200 W まで変化させることが可能である。その際、電極に入力する電力値は効率的に使用しなければならず、電極間の距離で最もマッチングのよい距離を決定する必要がある。その結果、25 mm が最もよい結果となり、この電極間で以降の研究を進めることとした。

2.3. MP 発生の安定化

プラズマを安定発生させるためには不活性ガスが多く用いられる。その中のひとつであるアルゴン (Ar) を用いて MP を発生させる。その際、装置が閉鎖系でなければ外気の影響を受け MP は安定して発生しない。そこで本研究では、石英中空管から装置出口まで閉鎖系の流路として改良し、漏れの少ない、外気の影響を受けない装置を作製した。

3. 実験方法

3.1. MP による副生成物生成実験

MP を実大気中使用するには Ar 雰囲気下から Air 雰囲気下へ移行する必要がある。また、コストを考え Air 雰囲気下で分解除去が可能なシステムを構築する必要がある。しかしながら Air 混合下では副生成物である NO_x や粒子状物質などの生成が懸念されている。このよ

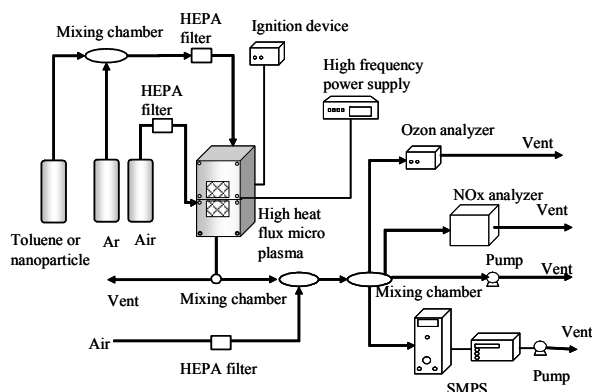


Fig.2. Schematic diagram of the experimental setup.

うな観点からも分解除去における Air 雰囲気での影響の評価は重要な項目となる。

そこで、空気浄化システムとして VOC の代表的なひとつのトルエン、ナノ粒子として炭素系ナノ粒子の分解について、Ar 下および Ar + Air 混合下で実験を行い、MP 発生装置の有用性の検討を除去率、副生成物の観点から行った。

本実験に用いた実験装置の概略を Fig.2 に示す。Air 混合下プラズマによって引き起こされる NO_x、不完全燃焼による粒子の生成が大きな問題となっていることから、ナノ粒子/VOC の分解を行うにあたり、副生成物の生成をまず調査した。

3.1.1 アルゴン雰囲気下

Ar を 1 L/min で MP 発生装置に導入し、MP を発生させた。MP の強さ、つまり入力電力を変化させた際の影響を調査した。50 w を「弱」、100 w を「強」とし、SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) により MP 発生後の粒径分布および粒子個数濃度、NO_x 計により NO、NO₂ 濃度、O₃ 計 (UVAD-1000) により O₃ 濃度をそれぞれ測定した。

3.1.2 空気混合雰囲気下

MP を実大気中使用するに当たり、空気の混合は必須となる。アルゴン雰囲気下で発生した MP のすぐ後段より空気を導入し、Air 混合雰囲気下での影響調査を行った。この際の Ar と、Air 混合率 (流量)、入力電力について Table 1 にまとめる。

なお、Ar 下で MP を発生させていることから、Ar 流量は 1 L/min に固定し、MP の強さを変化させないようにした。

3.2. MP によるナノ粒子分解実験

Ar ガス下で炭素粒子発生装置 (GFG-1000) を用い炭素系ナノ粒子を発生させ、Table 1 の条件に従って MP 発生装置に導入した。その際、分解傾向は粒径分布により観測し、除去率については全粒子個数濃度から算出した。また、NO、NO₂、O₃、CO、CO₂ についても同時に測定した。CO、CO₂ の測定にはメタナイザー付き水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (GC-FID) を用いた。

3.3. MP による VOC (トルエン) 分解実験

モデル VOC であるトルエンを MP 装置に導入し、分解実験を行った。実験条件は Table 1、測定対象物質も 2.2 と同様である。また、トルエンの分析には GC-FID を用いた。

4. 結果と考察

4.1. 副生成物の発生

マイクロプラズマを発生させ、入力電力を

変化させた際の NO、NO₂、O₃ 濃度変化の調査の結果について Table 2 にまとめた。

Table 1. Experimented condition of electric power and mixing ratio of Ar and Air

| No. | Ar (L/min) | Air (L/min) | Ar+Air (L/min) | Air mixture ratio | Power (W) |
|-----|------------|-------------|----------------|-------------------|-----------|
| ① | 1 | 0 | 1 | 0% | 50 |
| | | | | | 150 |
| ② | 1 | 0.25 | 1.25 | 20% | 50 |
| | | | | | 150 |
| ③ | 1 | 1 | 2 | 50% | 50 |
| | | | | | 150 |
| ④ | 1 | 4 | 5 | 80% | 50 |
| | | | | | 150 |
| ⑤ | 4 | 1 | 5 | 20% | 50 |
| | | | | | 150 |

Table 2. Generation behavior of NO, NO₂, O₃ gases

| Experimental condition | Power (W) | O ₃ (ppm) | NO (ppm) | NO ₂ (ppm) |
|------------------------|-----------|----------------------|----------|-----------------------|
| ① | 50 | 0.01 | 0.22 | 0.02 |
| | 150 | 0.06 | 0.52 | 0.05 |
| ② | 50 | 8.33 | 0.51 | 17.54 |
| | 150 | 0.19 | >219.83* | >3.9* |
| ③ | 50 | 19.81 | 0.079 | 5.67 |
| | 150 | 0.05 | >58.54* | >1.04* |
| ④ | 50 | 5.11 | 0.12 | 3.86 |
| | 150 | 0.05 | 45.3 | 14.4 |
| ⑤ | 50 | 14.78 | 0.059 | 2.33 |
| | 150 | >32.13* | 0.082 | >59.5* |

* Ralnes exceeded the detection limits.

4.1.1. Air の影響

Table 2 において、Ar を 1 L/min に固定して Air 混合量を変化させた①から④では、特に②の NO₂ が高濃度を示した。Air が少流量の際は MP が強くなるため NO₂ への変換が進み、Air が多流量の際は MP が弱くなるため反応が進まない傾向になったものと考えられた。

また、合計流量が等しく、Air 混合率の異なる④と⑤の 150 W の結果より、Air 混合率によって生成する物質が異なり、Air 混合率が増加すると O₃ は減少、NO は上昇、NO₂ は減少する結果となった。これは、原子状 O が、NO から NO₂ の反応に寄与することより、N と反応して NO を生成する反応 O₂ が豊富に存在する条件に大きく寄与したものと考えられたこのような結果が得られたものと考えた。

4.1.2. 流量の影響

②と⑤の 150 W の際、O₃ が減少し、NO が増加している。プラズマ照射下では、N₂、O₂ から原子状の N、O が生成し、条件により NO を生成する。これより NO 生成は N₂、O₂ の供給源である Air の量に大きく依存し、②は流量が低く、接触時間が長かったことから、⑤より反応影響が大きかったものと考えられた。

4.1.3. 電力の影響

電力を増加することにより、NO_x 生成濃度

が増加する結果となった。これより、MP を強くすることにより、物質との反応に大きく影響することが示唆された。

O₃ は⑤以外、電力を増加するとともに減少したことから、NO_x 生成反応を促進したものと考えられる。

4.1.4. まとめ

副生成物発生実験において、各種条件下で、粒子生成は確認されなかった。これより、分解実験を進める上で、MP 発生時の電力、流量には、最適値が存在することがわかり、同時にそれらを十分に考慮する必要性が示唆された。

4.2. トルエンの分解

トルエンの分解実験でのトルエンの分解率、CO、CO₂ 転換率を Table 3 に、CO、CO₂ 濃度を Fig. 3 に示す。

4.2.1. Air の影響

④と⑤の 50 W から、分解は Air 混合率が高い方が進む結果となった。これは Air の O₂ の働きによる酸化分解によるものと考えられる。CO、CO₂ を見ても、Air 混合率が高い方が転換率も高いことから効率よく酸化されている結果となった。

また、④では粒子生成がないが、⑤は粒子が生成していた。これは O₂ 不足によって引き起こされた不完全燃焼によるものであると推察された。

4.2.2. 流量の影響

Table 3 の①と⑤の 50 W において、流量が低いと分解率が高い結果が得られた。流量が低い場合にはトルエンの MP 内での滞留時間が長くなり、流量が高い時より長時間 MP 内に接触する。流量は低い程、分解が進むと同時に CO、CO₂ 転換率も高い結果となったことから、酸化分解が起きていることが示唆された。

また、⑤は②より粒子が生成している結果となり、これは、トルエンが MP へ接触する時間が短く、不完全燃焼を引き起こした結果であると考えられた。

4.2.3. 電力の影響

Table 3 の②と⑤において、50 W では分解率が 100 %に達しなかったが、電力を 150 W に増加すると、分解率は 100 %に達した。また、CO、CO₂ 転換率は電力を増加すると低くなった。これより、酸化分解の初期段階において MP 自体の熱分解が強く寄与している可能性が考えられ、150 W の方が 50 W より粒子生成も少なかった。ただし、電力を増加することで NO_x が増加したことから粒子生成、

Table 3. Removal ratio and generation behavior of conversion of CO, CO₂ gases

| Experimented Condition | Power (W) | Removal ratio (%) | Conversion of CO,CO ₂ (%) |
|------------------------|-----------|-------------------|--------------------------------------|
| ① | 50 | 100 | 45.8 |
| | 150 | 100 | 69.9 |
| ② | 50 | 96.9 | 35.7 |
| | 150 | 100 | 33.6 |
| ③ | 50 | 100 | 19 |
| | 150 | 100 | 22.1 |
| ④ | 50 | 100 | 19 |
| | 150 | 100 | 11.6 |
| ⑤ | 50 | 44.93 | 0 |
| | 150 | 100 | 33.6 |

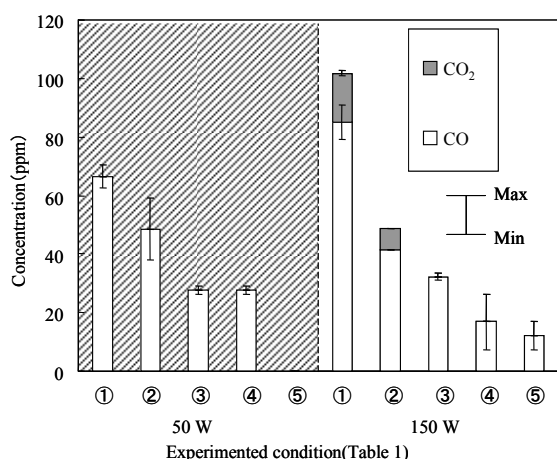


Fig. 3. Generation behavior of CO and CO₂ gases at several conditions experimented.

NO_x 生成を考慮したプラズマ出力の選択が重要になると思われる。

4.3. 炭素系ナノ粒子の分解

炭素系ナノ粒子分解実験での分解率、CO、CO₂、NO、NO₂、O₃ 生成濃度を Table 4 に示す。なお、④の条件でプラズマは発生しなかった。これは高流量で Air 混合率が高い場合、MP は弱くなり、炭素系ナノ粒子が抵抗になるために MP 発生を妨げたものと考えられた。

4.3.1. Air の影響

①は他と比べ CO₂ への転換率が高い。N₂ が存在しない場合には、微量な O₂ が酸化反応に効果的に寄与するものと考えられるが、Air を混合した場合には、O₂ より N₂ が顕著に反応してしまうため、プラズマによる熱分解

Table 4. Removal ratio and generation behavior of NO, NO₂, O₃ gases

| Experimented condition | power (W) | removal ratio (%) | O ₃ (ppm) | NO (ppm) | NO ₂ (ppm) | CO (ppm) | CO ₂ (ppm) |
|------------------------|-----------|-------------------|----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|
| ① | 50 | 99 | 0.08 | 1.06 | 0.52 | 0 | 54.4 |
| | 150 | 99 | 0.03 | 78.24 | 10.36 | 0 | 603.87 |
| ② | 50 | 99.2 | 0.19 | 7.66 | 37.59 | 0 | 0 |
| | 150 | 100 | 0.08 | >221.4 | >3.95 | 4.07 | 0 |
| ③ | 50 | 100 | 3.43 | 0.45 | 7.15 | 0 | 0 |
| | 150 | 100 | 0.08 | >224.45 | >4 | 1.7 | 0 |
| ⑤ | 50 | 20 | 3.33 | 1.46 | 4.99 | 0 | 0 |
| | 150 | 84.6 | 0.2 | 130.7 | 39.77 | 0 | 0 |

が生じた後の酸化分解、無機化が進行しにくくなる傾向が得られた。

4.3.2. 流量の影響

⑤のような高流量の際、分解率が低い結果となった。これは接触効率が低くなるためであると考えられ、これは、NO、NO₂ が低いことから推測できる。また、③、②も同様の傾向が得られた。

4.3.3. 電力の影響

⑤から電力を上昇すると分解率も上昇する結果となった。しかしながら電力の上昇は、NO、NO₂ を生成する結果を引き起こした。③、⑤から電力が低いと O₃ が生成され、電力が高いと NO、NO₂ へ反応が進む。これは電力が上昇すると N₂ から原子状 N がプラズマによって多量に生成されているためと考えられた。

5. まとめ

MP による VOC/ナノ粒子の分解実験を行った結果、実環境中での本技術の適用を考える上で、導入ガスを Ar から Air に変えても高い除去率が得られたことから、実環境へ十分適応できる MP 技術が開発できる可能性が示唆された。ただし、無機化率や NO_x 生成の観点から、O₂ を多く含む空気にかえること、適切な流量の選択などが今後の課題とも言える。より効率的な分解が期待できる。

近年のプラズマ技術では吸着剤とプラズマと併用した分解手法が有効とされている⁵⁾。本 MP 手法により十分な VOC/ナノ粒子の分解効率が得られたことから、MP 後段に吸着フィルタを設置し、副生成物を吸着後に MP を直接曝露するような、Ar のコストを抑えた分解プロセスも構築可能と考えられる(この場合、耐熱性の吸着フィルタが必要となる)。

【参考文献】

1. 岩井 和郎, 超微小 (ナノ) 粒子の生体影響をめぐって, 大気環境学会誌 5 (6), 321-331, (2000).
2. MKashiwagi et al., Optimization of Plasma Grid Material in cesium seeded volume ion sources, Rev. Sci. Instrum., 73, 694 (2002).
3. Youl-Moon Sung, Tatsuya Sakoda, Optimum conditions or ozone formation in a micro dielectric barrier discharge, Surface & Coatings Technology, 197, 148-153 (2005).
4. 佐藤孝紀, 吉澤宣幸, 伊藤秀範, 田頭博昭, 下妻光夫, コロナ放電プラズマによる排ガス中ベンゼンの分解, 室工大紀要 53, 15-21 (2003).
5. 太田幸治, 高効率 VOC 除去分解技術, 三菱電機(株)先端技術総合研究所, 7月号, (2005).