

平成21年 3月31日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19710068
 研究課題名 (和文) 非熱プラズマ脱着循環システムによる革新的VOC完全無害化処理
 研究課題名 (英文) Complete VOC Removal Using Nonthermal Plasma Desorption and Decomposition with Gas Circulation System
 研究代表者
 黒木 智之 (KUROKI TOMOYUKI)
 大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：00326274

研究成果の概要：VOC（揮発性有機物）の代表的な物質であるトルエン及びキシレンを処理対象として、非熱プラズマ脱着循環システムによる分解処理を行った。その結果、実験室レベルの試験では、トルエン、キシレンはともに脱着されなかったがCO₂およびCOの発生量から60%のトルエン、キシレンが分解されていることを確認した。また、ベンチスケールの装置を用いた吸着トルエンの分解試験も行い、吸着量の90%をCO、CO₂に分解することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	0	1,700,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	240,000	2,740,000

研究分野：環境保全工学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：VOC, プラズマ, 脱着, 分解, 循環

1. 研究開始当初の背景

近年、SPM や光化学オキシダントの生成要因の一つとされる VOC（揮発性有機物）の排出抑制を目的として、大気汚染防止法によるVOC 排出規制が開始されるなど、大気汚染の改善に向けた取り組みが活発化している。比較的大規模な工場からのVOC 排ガスに対しては酸化処理法（燃焼法）による処理が行われているが、小規模発生源、例えば病理検査や解剖時に発生するVOC に対しては有効な処理方法がないのが現状であり、シックハウス症候群や化学物質過敏症など作業者の人体への影響や作業環境保全の面からも効率のよい処理方法の確立が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究では、非熱プラズマ循環システムを利用した室内小規模発生源向け高効率小型VOC 無害化技術の開発を目的とする。具体的には、処理対象としてVOCの代表的な物質であるトルエンとキシレンを用い、まず、吸着剤の選定及び循環なしの場合でのプラズマ脱着の最適化を行い、処理効率、有害反応生成物の抑制、エネルギー効率などに関する検討を行う。次に、非熱プラズマ循環システムについて、循環流量、流速などをパラメータとした最適運転条件について検討する。本技術がトルエンとキシレン以外のVOC、例えばアルデヒド類などにも応用可能かを実験

によって確かめる。以上のことを総合して、最終的に本技術の実用化可能性の有無を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

プラズマ脱着と非熱プラズマ循環システムについて簡単に説明する。低濃度 VOC をプラズマにより直接分解する場合には、エネルギー効率が悪いことが知られている。プラズマ脱着とは、低濃度 VOC をいったん吸着剤に吸着させ、ある程度吸着した段階で吸着剤にプラズマを印加し、吸着された VOC を一気に脱着させる技術のことであり、濃縮ガスを処理することにより、そのまま処理する場合に比べ効率よく処理することが可能である。また、通常のプラズマ排ガス処理においては、プラズマ排ガス処理装置から排出されたガスは触媒や活性炭などの吸着剤によって、未分解成分や有害反応生成物を除去した後そのまま排出されるが、プラズマ循環システムでは、プラズマ排ガス処理装置から排出されたガスの一部あるいは全部を再循環させ、プラズマによる排ガス処理を繰り返し行う。ガスを循環させることにより、ガス中のオゾンなどの活性種を増加させ、VOC の分解率及び CO₂ への転化率 (VOC が CO₂ に分解される割合) を向上させることができる。このプラズマ脱着と非熱プラズマ循環システムを組み合わせることで、より高効率な VOC 処理が可能となる。シックハウス症候群など、VOC の人体への影響が問題視されていく中で、この技術は、多くの産業への応用展開につながり、環境保全、経済性の面から大きく社会に貢献できると考えられる。

(1) プラズマ脱着の最適化

まず、本技術に用いる吸着剤を決定するため、VOC の代表的な物質であるトルエン及びキシレンを吸着剤に吸着させ、吸着性能評価実験を行う。吸着剤には、疎水性ゼオライトを用いる。ガス濃度、湿度、流量、吸着剤の混合比などをパラメータとして実験を行い、本技術に最適な吸着剤の選定を行う。トルエン及びキシレンはパーミエータ (低流量 (~2 L/min) 用) 及び低温恒温水槽 (現有) による温度制御式の気化装置 (大流量 (2~10 L/min) 用) を用いて液状のトルエン、キシレンを気化し発生させる。トルエン、キシレンの濃度分析はガスクロマトグラフを用いて行う。

次に、プラズマリアクタ内に吸着剤を充てんし、一定時間トルエンまたはキシレンの吸着を行わせた後、プラズマ脱着を行う。プラズマリアクタにはバリアタイプの同軸円筒プラズマリアクタおよび沿面放電リアクタを用いる。高濃度化のみを目的とする場合には吸着時と逆方向から空気を流すの

がよいが、今回は循環システムと組み合わせ吸着剤内でのプラズマ領域での分解を目的としているため、吸着時と同じ方向から空気を流し、脱着したトルエンまたはキシレンに加えて、反応生成物である CO、CO₂ 及び炭化水素の濃度分析を行い、分解率と吸着剤の再生率を求める。また、人体に有害な反応副生成物である NO_x、N₂O、オゾンの濃度分析も行う。各ガス成分の濃度分析は下流にサンプリングバッグでガスをサンプリングし行う。プラズマ発生用電源としては、周波数可変のパルス高電圧電源、60Hz ネオントランス電源とインバータネオントランス電源を用いる。ガス濃度分析に関しては NO_x、CO、CO₂、N₂O 及びトルエン、キシレン以外の VOC、オゾンについてはポータブルガス分析器 (NO_x、CO 測定用)、CO₂ 計、N₂O 計、THC 計、オゾンモニタその他の反応生成物については、それぞれ、FTIR (フーリエ変換赤外分光光度計) を用いて行う。

(2) プラズマ脱着による高濃縮実験

本実験では、VOC ガスを高濃縮し、燃焼処理時に投入する燃料消費を極力抑え、効率よく処理することを目的として、プラズマ脱着を用いた高濃縮実験を行う。

(1) と同様にプラズマリアクタ内に吸着剤を充てんし、一定時間トルエンまたはキシレンの吸着を行わせた後、プラズマ脱着を行う。吸着時と逆方向にガスを流した状態でプラズマ脱着を行うことで、同方向で脱着を行う場合に比べ、脱着量を飛躍的に増加させることが可能であり、1000 ppm 以上の濃縮化を目標とする。脱着時のガス量をなるべく少なくするため、流量を極力低くした状態で、1~3 分程度のプラズマ脱着を行うか、あるいは 1 分程度密閉脱着を行った後、1 分以下の短時間に大流量のガスを一気に流し、脱着を行う。実験は、電力、流量、処理時間をパラメータとし、濃縮率、脱着効率、有害反応生成物の発生抑制を考慮しながら最適な運転条件を見つける。

(3) プラズマ脱着・循環分解実験

(1) と同様にプラズマリアクタ内に吸着剤を充てんし、一定時間トルエンまたはキシレンの吸着を行わせた後、プラズマ脱着及び循環分解を行う。単位質量あたりの分解に必要な投入エネルギーをできるだけ抑えることと有害反応生成物の発生を抑制するため、投入電力は脱着開始に必要な最低電力として極力抑える。脱着後のガスを循環することによりリアクタでの処理時間が増すため、プラズマ脱着後に効率よくガス分解が行われる。実験は、流量、処理時間をパラメータとし、分解効率、有害反応生成物の発生抑制を考慮しながら最適な運転条件を見つける。

(4) ベンチスケール装置を用いたトルエン処理実験

ラボ実験で得られた結果をもとにして、ベンチスケール装置を用いた試験を実施する。循環流路内に液体トルエンを注入して気化させ、吸着剤に吸着させる。その後、交流高電圧（10 kHz）で作動する沿面放電素子 12 本を 2 列に配置した沿面放電式プラズマ沿面放電式プラズマリアクタによりプラズマを発生させ、生成されたオゾンなどの活性種を送風機でガス循環を行いながら吸着剤充てん部に通過させることにより、吸着されたトルエンとオゾンを吸着剤表面上で反応させ分解処理を行う。

4. 研究成果

平成 19 年度はまず、本技術に用いる吸着剤を決定するため、VOC の代表的な物質であるトルエン及びキシレンを吸着剤に吸着させ、吸着性能評価実験を行った。吸着剤には 2 種類の疎水性ゼオライト（Hisiv1000 および 3000）を用い、ガス濃度、流量をパラメータとして実験を行い、本技術に最適な吸着剤の選定を行った。その結果、Hisiv1000 が 3000 に比べ吸着性能が高いことがわかった。次に、プラズマリアクタ内に吸着剤を充てんし、一定時間トルエンまたはキシレンの吸着を行わせた後、プラズマ脱着を行った。プラズマリアクタにはバリアタイプの同軸円筒プラズマリアクタを用いた。高濃度化のみを目的とする場合には吸着時と逆方向から空気を流すのがよいが、今回は循環システムと組み合わせ吸着剤内でのプラズマ領域での分解を目的としているため、吸着時と同じ方向から空気を流し、脱着したトルエンまたはキシレンに加えて、反応生成物である CO、CO₂ 及び炭化水素の濃度分析を行い、分解率と吸着剤の再生率を求めた。また、人体に有害な反応副生成物である NO_x、N₂O、オゾンの濃度分析も行った。なお、各ガス成分の濃度分析は下流にサンプリングバッグでガスをサンプリングし行った。その結果、60Hz ネオントランス電源、インバータネオントランス電源を用いた場合ではどちらもトルエン、キシレンは脱着されなかったが CO₂ および CO の発生量から 60% のトルエン、キシレンが分解されていることがわかった。反応生成物については NO_x の生成はわずかであったが、N₂O 及びオゾンが数百 ppm 程度生成されていた。オゾンについては最終的に大気に放出する前に触媒を用いて容易に分解することが可能であるが、N₂O は化学的に安定かつ温暖化ガスであるので発生を抑制する必要がある。

平成 20 年度は、これまでに得られた結果をもとに、我々がこれまで研究してきたプラズマ脱着と非熱プラズマ循環システムを組み合わせさせた VOC の分解の高効率化及び実用化

に向けたベンチスケールでの試験を行った。処理対象としてはトルエンとキシレンを用いた。ラボにおける VOC 分解の高効率化については、循環流量や吸着剤の加熱及び触媒との併用などパラメータとした試験を実施した。その結果、吸着剤を 100℃ に加熱することによって 10～20% 程度、吸着トルエンの CO_x への転化率が向上することがわかった。また、ベンチスケールの装置を用いた吸着トルエンの分解試験も行った。吸着剤が充てんされた容器内を通過する流路とバイパス流路が並列に接続されたプラズマ循環処理装置において、まず吸着剤にトルエンを一定量を吸着させた後バイパス流路に切り替え、入力電力を 200 W に設定した状態で 17 分間プラズマを発生させ、オゾン濃度が 6000 ppm まで上昇した後に再び吸着剤充てん流路に切り替え、吸着剤上のトルエンとオゾンを反応させた。結果として、トルエン吸着後そのままプラズマを発生させ循環処理を行う場合に比べ短時間で 90% の CO_x への転化率を得ることができた。この原因として、高濃度オゾンによって CO_x への分解反応が促進されたこと及び高濃度オゾンが吸着剤に注入することにより吸着剤上でトルエンとオゾンが急激に反応を起こし反応熱により吸着剤温度が上昇し、CO_x への分解反応が促進したことが考えられる。

プラズマを用いて VOC を分解する方法はこれまで多くの研究者によって研究されているが、分解効率や中間生成物などの問題が未解決である。本研究の成果では、最終的にベンチスケール試験において 90% の CO_x への転化率を達成しており、非常に高効率である。また、CO_x への転化率の更なる向上、処理時間の短縮、N₂O の生成抑制が今後の課題であり、これらの課題が解決されれば、省スペースで高効率な VOC 処理装置を実現することができ、シックハウス症候群や化学物質過敏症や大気汚染の問題など、環境保全や経済性の面から大きく社会に貢献できる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）

- ① 山本俊昭, 大久保雅章, 黒木智之, 吸着・脱着・低温プラズマを用いた経済的高効率ガス処理, 静電気学会誌, 33-1, 51-55, 2009, 査読有。
- ② T. Kuroki, T. Fujioka, R. Kawabata, M. Okubo and T. Yamamoto, Regeneration of Honeycomb Zeolite by Nonthermal Plasma Desorption of Toluene, IEEE Transactions on Industry Applications,

- 45-1, 10-15, 2009, 査読有.
- ③ T. Kuroki, K. Hirai, M. Okubo and T. Yamamoto, Decomposition of Adsorbed Xylene on Adsorbent Using Nonthermal Plasma and Gas Circulation, Conference Record of 2008 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, CD-ROM, 6 pages 2008, 査読無.
 - ④ 黒木智之, 大気圧非熱プラズマと吸着剤を併用したVOC浄化技術, 静電気学会誌, 32-6, 253-258, 2008, 査読有.
 - ⑤ T. Kuroki, T. Fujioka, M. Okubo and T. Yamamoto, Toluene Concentration Using Honeycomb Nonthermal Plasma Desorption, Thin Solid Films, Elsevier, 515-9, 4272-4277, 2007, 査読有.

[学会発表] (計3件)

- ① 黒木智之, 平井聖之, 大久保雅章, 山本俊昭, 非熱プラズマとガス循環処理による吸着トルエンの分解, 第32回静電気学会全国大会講演論文集, 119-120, 大分大学(大分市), 2008年9月18-19日.
- ② 黒木智之, 川端亮平, 大久保雅章, 山本俊昭, 非熱プラズマと吸着剤を併用したキシレン処理, 日本機械学会第17回環境工学総合シンポジウム2007講演論文集, 191-192, 大阪市立大学(大阪市), 2007年7月19-20日.
- ③ 黒木智之, 平井聖之, 大久保雅章, 山本俊昭, 沿面放電と吸着剤を併用したトルエン排ガス処理, 第24回エアロゾル科学・技術研究討論会講演論文集, 237-238, 国立保健医療科学院(和光市), 2007年8月9-11日.

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: 排ガスの処理方法および処理装置
発明者: 黒木智之, 大久保雅章, 松岡 茂,
金 鍾列
権利者: 公立大学法人 大阪府立大学, 株式会社 島川製作所
種類: 特許
番号: 特願 2008-221589
出願年月日: 平成 20 年 8 月 29 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.mokubo.com/plasma/>

6. 研究組織
(1) 研究代表者

黒木 智之 (KUROKI TOMOYUKI)
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 00326274