

平成21年 4月31日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19510088

研究課題名（和文）濃縮放電処理法による希薄な気体状有害物質の無害化技術

研究課題名（英文）Decomposition method for hazardous material of dilute gases using discharge plasma utilized with concentration/localization process

研究代表者

山形 幸彦 (YAMAGATA YUKIHIKO)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：70239862

研究成果の概要：希薄な揮発性有機化合物の濃縮・放電プラズマ分解において、閉流路中での大気圧バリア放電（閉ループ DBD）により連続フロー処理の場合に比べて約 3 倍の分解効率を達成した。また、ディーゼル排ガス中の極小微粒子（DPM）も電気集塵法により捕集が可能で、局在化させた DPM と NO<sub>x</sub> は閉ループ DBD により効率的に同時分解する事を示した。本方式は希薄な気体状有害物質の処理に非常に有効であることを示した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：大気圧バリア放電，揮発性有機化合物，ディーゼル排ガス，濃縮分解，電気集塵

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 半導体工場や印刷工場，塗装ブース等から排出される揮発性有機化合物（VOC）や、ディーゼルエンジン排ガス中の NO<sub>x</sub> や微粒子（DPM）等の気体状有害物質は人体や生態系への悪影響が大きいいため、浄化、除去方法の確立が強く望まれている。触媒やフィルター捕集、燃焼法など、既に実用化されている除去技術も一部あるが、触媒の被毒や劣化、燃焼温度制御の困難性、さらには被処理物質が希薄な場合はエネルギー効率が低いなどの問題点を抱えている。

(2) コロナ放電やパックドベット放電等の大

気圧非熱平衡放電処理法では、温度上昇を抑えて不要なエネルギー損失を避け、放電内の高エネルギー電子及び活性ラジカルにより気体状有害物質を効率的に分解・除去できるため、エネルギー効率の面から有望視され、近年数多くの研究がなされている。しかしながら、排気ガス中に含まれる有害物質は低濃度・大風量である事がほとんどであり、圧力損失低減、処理効率向上や、放電処理における NO<sub>x</sub> 生成といった逆反応の克服等、実用化に向けて改善すべき点も多い。

(3) 近年、本研究者らは希薄な被処理有害物質を一旦反応空間に吸着・捕集して局在化し、

十分な蓄積後に閉ループ流路（クローズドサイクル）を構成することで被処理物質の高濃度状態を実現し、大気圧バリア放電（DBD）により分解・除去する新しい気体状有害物質処理法を提案した。これは吸着剤や触媒を担持したハニカム構造体と DBD の融合した技術であり、低濃度でも高効率処理、低圧力損失で大風量にも対応、処理ガスの成分変動等に左右されない、コンパクトで即応性が高い等の優れた特徴を有する。本方式により、希薄 VOC の効率的除去、ディーゼル排ガス中の DPM, NO<sub>x</sub> の同時分解に優れた研究成果が得られ、他法に対する優位性を示してきた。しかしながら、実用化に供するには、副生成物の僅少な動作制御、電極構造設計に基づいた最適処理システムの確立、コンパクトな装置設計が必要不可欠である事も明らかとなり、これらの課題克服が急務である。

## 2. 研究の目的

本研究は、濃縮・局在化技術と大気圧バリア放電による希薄な気体状有害物質の高効率処理技術の実用化に向けた確立を行うとともに、電気工学・化学工学を融合した技術の環境浄化への応用を目指すものである。それを実現するため、吸着剤、触媒による有害ガスの捕集特性、電気集塵法による微粒子捕集特性、及びクローズドサイクル DBD 処理による分解特性を最適化し、副生成物のない真の気体状有害物質の処理技術を確立する事を目的とする。ハニカムシートの形状や電極構造の最適化に関して、数値解析、及び実験を用いて明らかにする。さらなる問題点の抽出と克服を行い、実機適用へのフィードバックを行う。これらにより、コンパクトな排気ガス処理装置の実現と、生活環境や作業環境改善のための新たな環境浄化技術開発の礎となることを目指している。

## 3. 研究の方法

(1) 濃縮・放電処理法による希薄 VOC 分解実験では、まず、作製した多段式吸着・放電装置（ギャップ間隔：2 mm）の各電極間にゼオライトを担持させた無機繊維ハニカム体（厚さ：<2 mm）を挿入した。図 1 に示す実験装置概略図において、被処理 VOC（主に 100 ppm

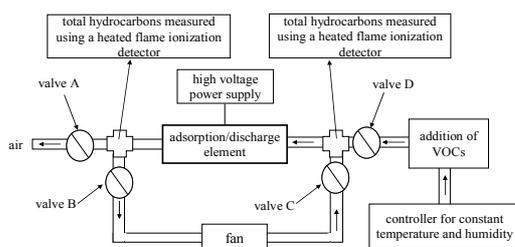


図 1 希薄 VOC 分解のための濃縮・放電処理の概略図

以下のトルエン、キシレン）ガスを 150 L/min 程度の流量で吸着放電装置内を通過させ、ゼオライトハニカムに十分吸着させた後、閉ループ状態にしてバリア放電を生起し、VOC を脱着・放電分解させた。吸着条件、及び放電処理条件を種々に変化させた場合の VOC 処理特性を詳細に調べた。

(2) 実ディーゼル排ガス中の DPM, NO<sub>x</sub> の同時分解では、特に閉ループ流路での濃縮・放電処理法が有効となる。一方で、吸着剤や触媒で局在化できない DPM は電気集塵（ESP）法により捕集すれば、フィルター法に比べて圧力損失を大幅に低減できる。そのため、ここではまずコロナ電極を前段に配置し、ESP の DPM 捕集機能と DBD 発生機能を兼ね備えた放電処理（ESP/DBD）装置を作製した。図 2 に示す実験装置を用いて、発電機用の実ディーゼルエンジン（293 cc, 最大出力 3 kW）からの排気ガスの一部を処理装置に導き、DPM を ESP/DBD 装置の集塵電極に捕集した。様々なエンジン運転条件下での DPM の捕集率や排ガス中の水分の影響など、本手法の実機適用における問題点について検討した。次に、1~2 時間の ESP 連続動作を行って DPM を十分に捕集した後、ESP/DBD 装置を含む閉ループ流路を構成してバリア放電を生起し、DPM や NO<sub>x</sub>（主に NO）、水蒸気の有無など種々の条件下で DPM, NO<sub>x</sub> を同時分解させた。放電処理中の DPM, NO<sub>x</sub> や副生成物（N<sub>2</sub>O 等）の濃度変化を観測した。

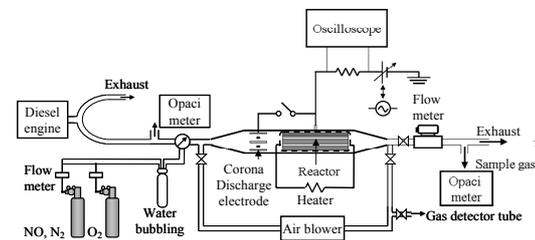


図 2 ディーゼル排ガス中の DPM と NO<sub>x</sub> の同時分解実験の概略図

(3) 多段式 ESP/DBD 装置にハニカムシートを挿入した場合、放電空間の電界分布は通常の平行平板型の DBD 装置の場合と大きく異なる。また、絶縁板の貫通破壊に起因する放電装置の破損を防止するため、電極やハニカムシートの最適化は、本手法の実用化に際して、非常に重要である。そのため、ここでは放電電極形状、ハニカム形状を種々に変化させた場合の放電空間内部の電界強度分布を、有限要素法を用いた数値解析により調べた。また、数種の放電電極を作製し、電極の絶縁特性、耐沿面放電特性を実験的に詳細に調べて、解析結果と比較を行った。

(4) VOC 分解や DPM/NO<sub>x</sub> 同時分解の反応過程追跡はそれらの最適制御を行う上で非常に重要である。しかしながら、本手法で用い

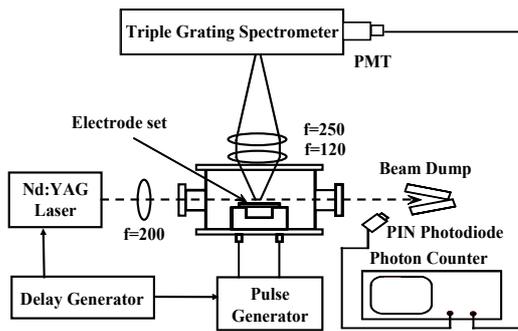


図3 擬似 DBD パルスマイクロ放電計測のレーザートムソン散乱計測システム

る DBD は多数のパルスマイクロ放電の集合体であり、その微小性、極短性、偶発性により計測は困難であり、パラメーターの実計測例は非常に少ない。そこで、DBD のパルスマイクロ放電のパラメーター計測手法の開発を目指した。時間的・空間的に制御が可能な容量結合型パルスマイクロ放電 (CCD) を擬似 DBD として、Nd:YAG レーザーの SHG (532 nm) と 3 回折格子分光器を用いたレーザートムソン散乱 (LTS) 計測システムを図 3 のように構築して、電子温度・電子密度の計測に適用した。

#### 4. 研究成果

(1) 多段式吸着・放電装置の各電極間にゼオライトを担持させた無機繊維ハニカムシートを挿入し、風量  $60 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 $100 \sim 4000 \text{ ppm}$  の各種 VOC ガスの分解を行い、おおむね 82% 以上の分解率と高い分解効率が得られた。図 4 に入口濃度  $42 \text{ ppm}$  のトルエンガスを約 20 分間流して一旦ゼオライトハニカムシートに吸着した後に、クローズドサイクル (閉ループ) DBD 放電処理により分解するバッチ処理を 5 回繰り返した場合の結果を示す。何れのバッチにおいても、吸着されたトルエンは DBD により効率よく分解され、次の吸着のためのゼオライトの再生ができていていることを示している。クローズドサイクル DBD 放電処理の場合、連続フロー DBD 処理の場合に比べて約 3 倍の高い分解率を達成した。また、大気圧バリア放電生成用の電源回路を工夫

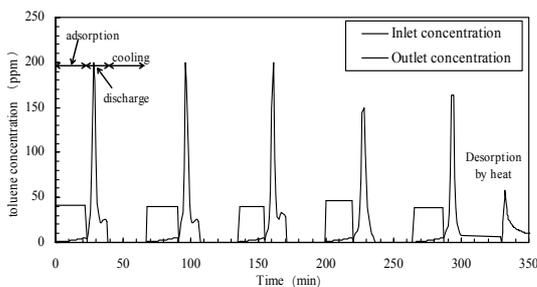


図4 濃縮・クローズドサイクル DBD 処理法による希薄トルエンの連続分解結果

して力率の改善をし、それとともに電極板の絶縁性も向上させた。100 ppm 前後の低濃度 VOC の処理に濃縮・放電処理法を用いた場合の運転コストは触媒燃焼方式の半分から 3 分の 1 に近くになる見込みとなり、本方式の実用化へ向けて大きく前進した。

(2) 細線多針形状のコロナ電極を前段に配置し電気集塵機能を兼ね備えた放電処理 (ESP/DBD) 装置を作製し、最大  $45 \text{ L}/\text{min}$  の実ディール排ガス中の DPM の電気集塵実験を行った。DC 5kV を印加して生成した負コロナ放電では、フィルターでは捕集困難な  $0.1 \mu\text{m}$  以下の極小 DPM (図 5) も 90% 以上の集塵率で捕集できることが示された。また、コロナ電極の形状を改良して長時間動作時 (1 時間以上) に問題となる集塵率低下も抑制できた。

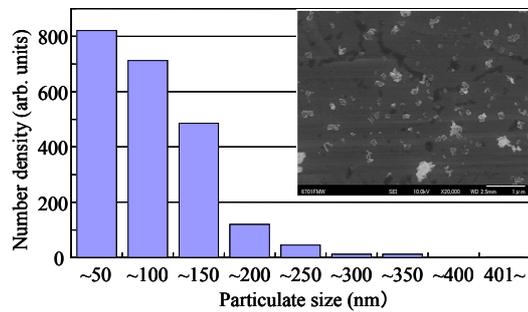


図5 ESP 捕集 DPM の粒径分布と走査型電子顕微鏡写真

ESP 捕集 DPM と  $\text{NO}_x$  の大気圧 DBD による連続フロー方式の同時分解実験では、外部ヒーターにより ESP/DBD 装置を加熱して排ガス中の水分のリアクターへの付着を防止し、反応応答性の大幅な改善と放電電力の低下を達成した。従来の分解反応進行の遅さと高い消費電力は、排ガス中の水分が装置に付着することによる DBD 生成障害である事を明らかにした。一方で、処理空間中の水分が DPM、及び  $\text{NO}_x$  の分解反応進行に大きく影響を及ぼしていることが分かった。検量線校正したガスクロマトグラフィーを用いた定量分析では、DBD による  $\text{N}_2\text{O}$  等の副生成物は検出限界以下 ( $< 5 \text{ ppm}$ ) であり、DPM がほぼ完全分解している事が示された。また、バッチ式のクローズドサイクル (閉ループ) DBD 中での ESP 捕集 DPM と  $\text{NO}_x$  の同時分解実験結果の一例を図 6 に示す。クローズドサイクル DBD 処理では DPM と  $\text{NO}_x$  との同時分解反応が発生直後から数分間の短い間に完了したことが示された。クローズドサイクル DBD では、連続フロー処理の場合に比べて分解効率が向上した。さらに、VOC、DPM 処理の何れにおいても、酸素/窒素残存下における気体状有害物質の放電処理の際に問題となる処理後の  $\text{NO}_x$  濃度を初期濃度の 2%

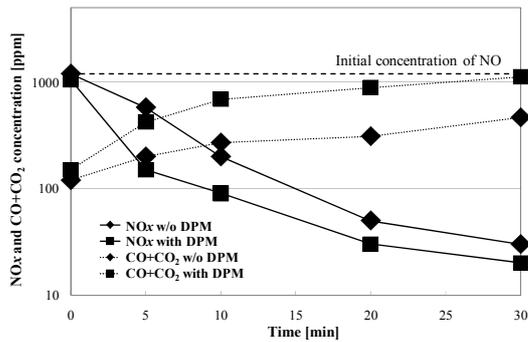


図6 ESP捕集DPMとNOのクローズドサイクルDBDによる分解実験結果

以下に抑制できることも示され、本方式の有用性を実証した。

(3) 平行平板電極、メッシュ電極、及びブリント型電極の場合で、ゼオライトハニカムシート（コルゲート高、ピッチを変化）を電極間に挿入した場合としない場合の電界強度分布を、有限要素法によりシミュレートした。一例として、図7にゼオライトハニカムを挿入した場合の平行平板電極間の電界強度分布を示す。ゼオライトハニカムを挿入した場合は、挿入しない場合に比べて、エッジ部で約1.8倍の電界強度となることが示された。一連のシミュレーションにより、線径が細く、線間間隔の広いメッシュ電極を用いれば、放電開始電圧をより低減できることが示された。これらの結果を基に実際に種々の形状の電極セットを作製し、メッシュ電極を使用することで静電容量を52%、放電開始電圧を79%低減する事に成功し、さらに10%程度の分解効率の改善が可能であることを明らかにした。ハニカムシートの挿入とメッシュ電極の採用により、平行平板の場合に比べて微弱なマイクロ放電が多数発生していると思われる、非熱平衡性の高い放電形式となっていることが示唆された。これらの結果から、本方式の実用化の際に、電源回路設計の負担軽減が可能となった。

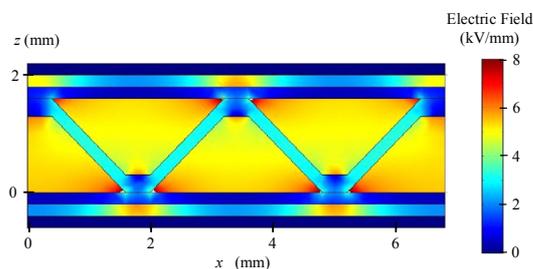


図7 ハニカムシートを挿入した平板電極の電界強度分布(シミュレーション結果)

(4) 直流電源と高速・高電圧半導体スイッチからなる回路により、針半球電極間(500  $\mu\text{m}$ )にCCDパルスフィラメント放電を高繰り返し周波数で生成する事に成功した。回路の

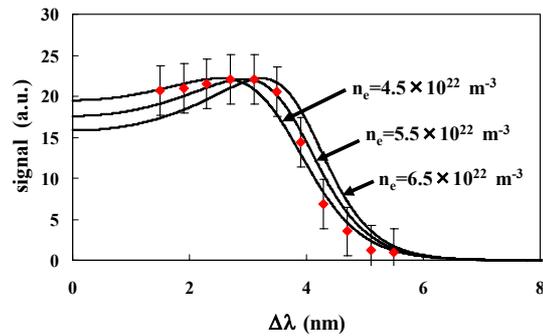


図8 トムソン散乱スペクトル例 (CCD, 放電開始後15ns)

低インダクタンス化を図ることで高速立ち上がり(10 ns)、低放電ジッター( $\pm 2$  ns)を達成し、レーザーと同期させた放電を電極間に安定して生成することが可能となった。ネオンガス400 Torr中におけるパルスフィラメント放電の開始から15 ns後に放電電極ギャップの中央で計測されたLTSスペクトルを図8に示す。観測スペクトルから散乱パラメータ $\alpha$ が約1の協同的散乱領域にあることが判り、また、LTSスペクトルのピーク波長、及びプロファイルから電子密度、電子温度がそれぞれ $n_e = (5.5 \pm 1) \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 、 $T_e = 3.0 \pm 0.5 \text{ eV}$ と見積もられた。パルスマイクロ放電の電子密度、電子温度計測に初めて成功した。これをさらに発展させれば、レーザーミー散乱法によるDPM可視化や、レーザー誘起蛍光法による各種活性ラジカル密度の時間・空間分布の計測等が可能となり、実計測を通じたDBDパルスマイクロ放電の特性把握の端緒となりうる成果を得た。

#### 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8件)

- ① 井上宏志, 古木啓明, 岡野浩志, 山形幸彦, 村岡克紀, ゼオライトハニカムとバリア放電組合せによるVOC処理システムの開発, 電気学会論文誌 A, 127-A, 2007, pp. 309-316, 査読有
- ② Y. Yamagata, Y. Kawagashira, K. Muraoka, Development of simultaneous decomposition technique of diesel particulate materials and nitric oxides using dielectric barrier discharge, Abstracts of the 60th Annual Gaseous Electronics Conference (Arlington, USA, October 2-5, 2007), 2007, p. 65, 査読無
- ③ Y. Kawagashira, Y. Fujii, Y. Yamagata, K. Muraoka, Simultaneous decompositions of nitric oxides and electrostatic-precipitated diesel particulate materials and using dielectric barrier discharge, Proc. the 25th

- Plasma Processing Symposium, 2008, pp. 239–240, 査読無
- ④ Y. Yamagata, Y. Fujii, Y. Kawagashira, K. Muraoka, Decomposition of electrostatic-precipitated particulate materials from diesel exhaust gas with nitric oxides using dielectric barrier discharge, Proc. 6th Int. Conf. Electromagnetic Devices and Processes in Environment Protection, 2008, pp. 49–50, 査読無
- ⑤ Y. Yamagata, Y. Fujii, K. Muraoka, Decomposition of electrostatic-precipitated diesel particulate materials with nitric oxides using dielectric barrier discharge, Bulletin of the American Physical Society, 53, 2008, p. 67, 査読有
- ⑥ Y. Fujii, S. Tanaka, Y. Yamagata, K. Muraoka, Simultaneous decompositions of diesel particulate materials and nitric oxides using dielectric barrier discharge in closed cycle, Proc. Plasma Science Symposium 2009 / the 26th Symposium on Plasma Processing, 2009, pp. 70–71, 査読無
- ⑦ Y. Yamagata, Y. Fujii, Y. Kawagashira, K. Muraoka, Decomposition of electrostatic-precipitated particulate materials from diesel exhaust gas with nitric oxides using dielectric barrier discharge, Electrical Review, 85, 2009, pp. 124–127, 査読有
- ⑧ Y. Sonoda, S. Nishimoto, K. Tomita, S. Hassaballa, Y. Yamagata, K. Uchino, Laser Thomson scattering diagnostics of dielectric barrier discharge plasmas, Journal of Plasma and Fusion Research (accepted), 査読有

[学会発表] (計 13 件)

- ① 岡野浩志, 井上宏志, 古木啓明, 村岡克紀, 山形幸彦, VOC 吸着プラズマ分解装置の開発, 分離技術会 年会 2007, 2007 年 6 月 7 日, 名古屋工業大学
- ② 岡野浩志, 井上宏志, 古木啓明, 村岡克紀, 山形幸彦, VOC 吸着濃縮プラズマ分解装置の開発, 化学工学会第 39 回秋季大会, 2007 年 9 月 13 日, 北海道大学
- ③ 川頭洋三, 藤井庸介, 山形幸彦, 村岡克紀, 電気集塵によるディーゼル微粒子の濃縮と誘電体バリア放電による窒素酸化物との同時分解, 平成 19 年度電気関係学会九州支部連合大会, 2007 年 9 月 18 日, 琉球大学
- ④ 川頭洋三, 藤井庸介, 山形幸彦, 村岡克紀, 誘電体バリア放電による電気集塵ディーゼル微粒子と窒素酸化物との同時分解, 平成 19 年応用物理九州支部シンポジウム, 2007 年 11 月 8 日, 九州大学
- ⑤ Y. Kawagashira, Y. Fujii, Y. Yamagata, K. Muraoka, Simultaneous decompositions of

- nitric oxides and electrostatic-precipitated diesel particulate materials and using dielectric barrier discharge, 第 26 回プラズマプロセッシング研究会, 2008 年 1 月 23 日, 山口県教育会館
- ⑥ Y. Yamagata, Y. Fujii, Y. Kawagashira, K. Muraoka, Decomposition of electrostatic-precipitated particulate materials from diesel exhaust gas with nitric oxides using dielectric barrier discharge, 6th Int. Conf. Electromagnetic Devices and Processes in Environment Protection, 2008 年 6 月 27 日, Nałęczów, Poland
- ⑦ Y. Fujii, Y. Kawagashira, Y. Yamagata, K. Muraoka, Simultaneous decompositions of electrostatic-precipitated diesel particulate matters and nitric oxides using dielectric barrier discharge 14th Int. Congress Plasma Physics, 2008 年 9 月 8 日, 福岡国際会議場
- ⑧ 藤井庸介, 山形幸彦, 村岡克紀, 誘電体バリア放電による電気集塵ディーゼル微粒子と窒素酸化物の同時分解, 第 61 回電気関係学会九州支部連合大会, 2008 年 9 月 25 日, 大分大学工学部
- ⑨ Y. Yamagata, Y. Fujii, K. Muraoka, Decomposition of electrostatic-precipitated diesel particulate materials with nitric oxides using dielectric barrier discharge, 61st Annual Gaseous Electronics Conf., 2008 年 10 月 15 日, Dallas, Texas USA
- ⑩ 藤井庸介, 田中慎太郎, 山形幸彦, 村岡克紀, 誘電体バリア放電とクロードサイクルの組み合わせによるディーゼル排気微粒子と窒素酸化物の同時分解, プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部 第 12 回支部大会, 2008 年 12 月 23 日, 九州大学
- ⑪ Y. Fujii, S. Tanaka, Y. Yamagata, K. Muraoka, Simultaneous decompositions of diesel particulate materials and nitric oxides using dielectric barrier discharge in closed cycle, プラズマ科学シンポジウム 2009 / 第 26 回プラズマプロセッシング研究会, 2009 年 2 月 2 日, 名古屋大学
- ⑫ Y. Yamagata, S. Nishimoto, H. Ooga, S. Hassaballa, K. Tomita, K. Uchino, Measurements of electron temperature and density of pulse filament discharge using laser Thomson scattering technique, プラズマ科学シンポジウム 2009 / 第 26 回プラズマプロセッシング研究会, 2009 年 2 月 2 日, 名古屋大学
- ⑬ 藤井庸介, 田中慎太郎, 山形幸彦, 村岡克紀, ディーゼル排気微粒子と窒素酸化物のクロードサイクル誘電体バリア放電による同時分解, 平成 21 年電気学会全国大会, 2009 年 3 月 17 日, 北海道大学

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.asem.kyushu-u.ac.jp/ep/ep01/jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山形 幸彦 (YAMAGATA YUKIHIKO)  
九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授  
研究者番号：70239862

(2)研究分担者  
無し