

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：33108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540580

研究課題名(和文) 気体-液体ハイブリッド方式高気圧パルスグロー放電による排気ガス処理

研究課題名(英文) Flue gas treatment by high-pressure pulsed glow discharge in gaseous and liquid hybrid medium

研究代表者

今田 剛 (IMADA, Go)

新潟工科大学・工学部・教授

研究者番号：60262466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：高気圧パルスグロー放電を排気ガス処理に適用し、大気圧付近の空气中に拡散した揮発性有機化合物の分解を試みた。放電投入ピーク電力171 MW、パルス幅50 nsにおいて、わずか10回の放電印加により40%の揮発性有機化合物(ホルムアルデヒド)の分解処理に成功した。また、処理中の放電プラズマを分光観測したところ、窒素原子ならびに酸素原子からの強い発光ラインと、水酸基ラジカルからの発光ラインが観測された。これらより、電子衝突が処理プロセスのメインパスであることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：High-pressure, pulsed glow discharge is applied to treat the flue gas. The peak power of the discharge reaches 171 MW with the pulse duration of 50 ns. It is found that up to 40% of the VOC (formaldehyde) is treated by firing 10 shots of the discharge. The spectrum of light emission from the discharge is measured to estimate the treatment process. The strong lines of N and O are confirmed, while the line of OH radical is weak. It indicates that electron impact with the formaldehyde is considerable path for the VOC treatment.

研究分野：電気機器学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：排気ガス処理 グロー放電 パルスパワー プラズマ 分光

### 1. 研究開始当初の背景

地球規模の環境汚染の深刻化により、内燃機関からの排気ガスに種々の厳しい環境基準が適用されている。一例を挙げれば、これまで、ほとんど無規制に近かった外洋を航行する大型船舶等の排気ガス規制が2011年以降、順次、強化されている。このような喫緊の問題に対処するに当たり、従来技術を手直ししたのみでは厳しい規制に対応することは不可能であり、緊急に必要な研究開発として従来技術と組み合わせ可能で現状の排気ガス等の有害物質処理法の欠点を補うことのできる新たなアイデアが必要とされていた。

このような中、エキシマや炭酸ガスレーザーに代表されるTEAガスレーザーの励起放電に用いられる高気圧パルスグロー放電の安定化に関する研究を進めていた研究代表者らは、この放電の有害物質処理への適用を提案した。

### 2. 研究の目的

放電を用いた有害物質処理（内燃機関の排気ガス中の $\text{NO}_x$ や $\text{SO}_x$ 、揮発性有機化合物VOCなど）の効率を向上させるため、高気圧パルスグロー放電を用いた有害物質処理法を実証することにより、従来の放電処理法では多量に生成することが容易ではない電子やOHラジカルを多量に生成し、有害物質の大量処理技術の確立を目指す。くわえて、放電発光の分光計測および処理特性のモデル化により、処理プロセスの詳細の解明を行う。

### 3. 研究の方法

図1は高気圧パルスグロー放電によるガス処理装置の概略図である。本実験装置はエキシマレーザー装置の励起放電部を転用している。放電励起回路は紫外線自動予備電離方式容量移行型で、各コンデンサの静電容量は $C_1 = 56 \text{ nF}$ および $C_2 = 32 \text{ nF}$ であり、 $C_1$ の充電電圧は28 kVである。ガスチャンバ（容積 $\sim 50 \text{ L}$ ）内には、かまぼこ型の1対の主電極（電極長690 mm、電極幅35 mm、電極間隔20 mm）が平行に設置されており、放電体積は0.48 Lと見積もられる（図2を参照）。

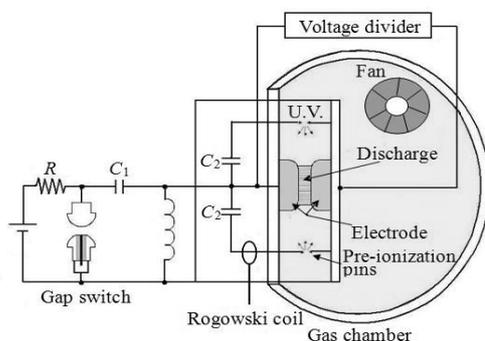


図1 放電によるガス処理装置

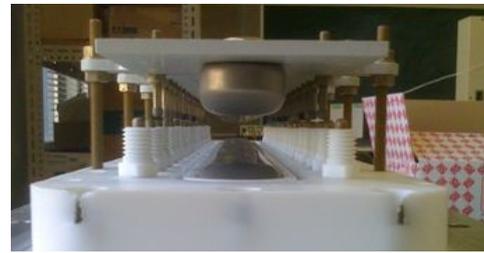


図2 作成した放電電極

ガスチャンバには乾燥空気（ボンベガスを使用、一酸化炭素1 ppm以下、二酸化炭素1 ppm以下、水分1.58 ppm以下）を20 kPa充填し、そこにホルムアルデヒド溶液を蒸発させることで、ホルムアルデヒド（質量濃度は500 ppm）を混入させた。なお、チャンバ内でのホルムアルデヒド濃度を均一にするため、ファンを回しながら放電した。ホルムアルデヒド濃度の測定はガス検知管（ガステック社製、91M）を使用した。

放電発光の分光計測は、合成石英製の窓およびレンズからなる光学系により放電からの発光を集光し分光器（ケイエルビ社製SPM-002）に入射することにより、主に、放電部の中央付近の光を測定した。暗中で、分光器の露光時間を3 sに設定し、その間に1回の高気圧パルスグロー放電を起こし、波長範囲200 ~ 600 nmのスペクトルを計測した。この分光スペクトルより、処理プロセス中の存在する原子、分子やラジカル等を同定する。

### 4. 研究成果

#### (1) 有害物質処理時の放電特性

図3は高気圧パルスグロー放電の電圧および電流を示す。時刻 $t \sim 35 \text{ ns}$ でギャップスイッチがオンされ $C_1$ から $C_2$ への容量移行が始まり、それに伴い、予備電離ピンが $\sim 14 \text{ kV}$ で絶縁破壊を起こしている。このとき、予備電離放電からの紫外線により放電空間は予備電離される。その後、容量移行の継続により主電極間の電圧が上昇し、 $t \sim 180 \text{ ns}$ で絶縁破壊が起こり、主放電が開始している。絶縁

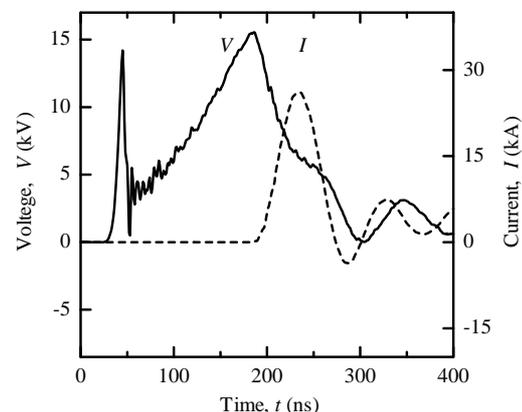


図3 放電の電圧および電流

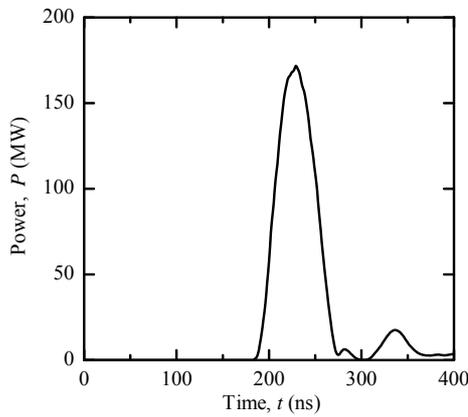


図4 放電電力の時間推移

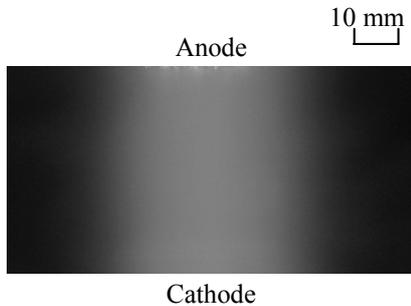


図5 放電発光の時間積分写真

破壊電圧および最大放電電流は、それぞれ、 $\sim 16$  kV、 $\sim 26$  kA である。

図4は放電電力の時間推移である。放電電力のピーク値は $\sim 171$  MWにも達するが、パルス幅は $\sim 50$  ns (FWHM) と極めて短い。このため、1パルス当たり注入される放電エネルギー(電力の時間積分値)は $\sim 2 \times 10^{-3}$  Whと極めて少ない。これらより、電子やラジカルを即時に多量に生成でき、なおかつ、不必要なエネルギー注入を極力、排除できることがわかる。

図5は放電発光の時間積分写真である。電極間の全体に均一に広がったグロー様の放電となっており、放電空間のほぼ全てを使用できることにより有害物質の大量処理に適した放電が得られている。放電発光強度の幅は $7.2$  mm (FWHM)であり、実質的な放電体積(ガス処理に寄与する部分)はチャンバ容積の約1%を占める。

### (2)有害物質の処理特性

表1にホルムアルデヒド初期濃度と10回連続の高気圧パルスグロー放電印加後のホルムアルデヒド濃度およびオゾン濃度を示す。パルス放電を10回印加したところ、初期濃度 $500$  ppmが $300$  ppmまで減少した。処理に係るエネルギー効率(放電注入エネルギーの積算値に対する分解されたホルムアルデヒド量)は $129$  g/kWhと高い値が得られている。さて、パルス放電毎に放電体積中の全

表1 有害物質処理の結果

ホルムアルデヒドの初期濃度	パルス放電を10回印加後の濃度	
	ホルムアルデヒド	オゾン
500 ppm	300 ppm	0 ppm
490 ppm	290 ppm	0 ppm
500 ppm	300 ppm	0 ppm

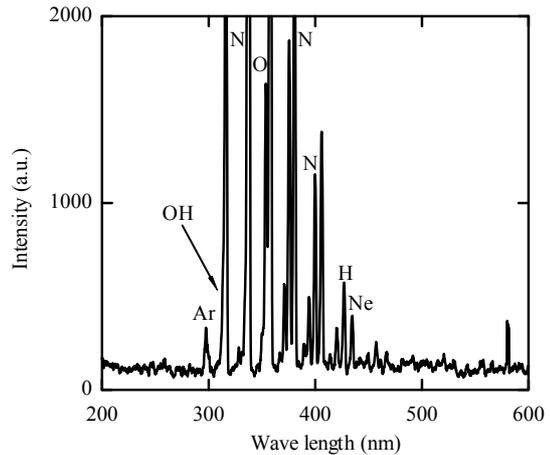


図6 有害物質処理時の放電発光のスペクトル

てのホルムアルデヒドが処理されるとするモデルを構築すると、濃度変化は次式から推定される。

$$U_n = U_0 \left(1 - \frac{V_a}{V_b}\right)^n \quad (1)$$

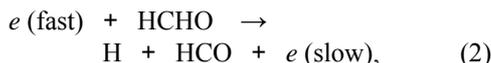
ここで、 $U_n$ はパルス放電 $n$ 回後のホルムアルデヒドの質量、 $U_0$ は初期のホルムアルデヒドの質量、 $V_a$ は放電体積、 $V_b$ はガスチャンバの容積である。(1)式を用いてホルムアルデヒド濃度を計算すると、10回のパルス放電印加後においては $450$  ppmになると推定される。一方、実験結果では $300$  ppmまで低下しており、実測量は推定値を上まわっている。この差異より、高気圧パルスグロー放電中にて生成されたラジカル等が放電体積の周辺に移動または拡散して、処理に寄与していることが示唆される。

また、同時観測したオゾンは $0$  ppmで検知限界以下であった。これについては、ホルムアルデヒド処理でオゾンが消費されたためであることが、レート方程式により構築した処理プロセスの数値実験モデルから明らかにしている。

### (3)有害物質処理プロセスの分光計測

図6は有害物質処理時の放電発光の分光スペクトルの観測結果である。弱い発光ラインを明確に計測するため分光器の検出感度を上げていることにより、一部の強い発光ラ

インは飽和している。同図より、窒素原子 N からの強い発光ライン(波長 337, 358, 400 nm 付近)が多数、観測されていることがわかる。また、434 nm 付近には水素原子 H の発光ラインが見られる。これより、放電の電子  $e$  (fast) が直接、ホルムアルデヒド分子 HCHO に衝突して、



の分解反応が引き起こされているものと考えられる。

くわえて、316 および 357 nm 付近に酸素原子 O からの強い発光ラインが見られることから、



ならびに、



の反応が一連して起きており、ホルムアルデヒドの分解および OH ラジカルが生成されているものと見込まれる。ここで、副生成物としてホルミルラジカル HCO の発生が認められる。

さて、OH ラジカルの発光ラインは 310 nm 付近に現れるが O または Ar のラインと重なって判別が難しい。図 6 のスペクトルを詳細に観察すると、310 nm 付近の O または Ar の強い発光ラインの左肩にショルダーが見受けられる。これは OH に起因するものと考えられ、OH ラジカルの生成の裏付けとなる。これより、



のホルムアルデヒド分解反応も起きていると考えられる。

以上より、高気圧パルスグロー放電による有害物質の処理プロセスとしては、

放電で多量に発生した電子が直接衝突することにより有害物質の分子間の結合を破壊し分解する、

放電プラズマ中の反応プロセスで発生したラジカル(O や OH)との反応でも分解される、なお、このラジカルは放電体積外にても作用する、

などが推定されることが明らかになった。

#### (4)まとめ

高気圧パルスグロー放電を空気中の数百 ppm オーダーの微量有害物質の分解処理に適用した。その結果、有害物質の濃度低下を確認し、分解に成功した。

また、分解処理時の副生成物の発生も確認されたが、これら副生成物の処理が本手法を実施する際の課題となる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

Masayuki Onda, Keishi Fujisawa, Shinya Yamada and Go Imada: "Spectroscopic Measurement of Discharge Plasma on Treatment of Volatile Organic Compound by High-Pressure Pulsed Glow Discharge", NIFS-PROC-93 (Research Report published by National Institute for Fusion Science, Japan), 102-106 (2013), 査読無

恩田正行, 藤沢啓志, 山田慎哉, 今田剛: "高気圧パルスグロー放電によるホルムアルデヒド処理の分光計測", 電気学会パルスパワー研究会資料, PPT-13-14, 69-72 (2013), 査読無

恩田正行, 今田剛: "揮発性有機化合物処理に用いる高気圧パルスグロー放電の分光計測", 電気学会プラズマ研究会資料, PST-11-028, 49-53 (2011), 査読無

#### [学会発表](計4件)

山田慎哉, 藤沢啓志, 今田剛: "空気をバッファガスとした大気圧パルスグロー放電によるホルムアルデヒド処理", 第22回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, p. 17, 2012年11月10日, 長岡技術科学大学

恩田正行, 藤沢啓志, 今田剛: "大気圧パルスグロー放電によるVOC処理特性のガス圧力依存性に関する一考察", 第21回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, p. 23, 2011年11月23日, 長岡技術科学大学

藤沢啓志, 恩田正行, 今田剛: "揮発性有機化合物処理に用いる大気圧パルスグロー放電の分光計測", 第21回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, p. 24, 2011年11月23日, 長岡技術科学大学

恩田正行, 藤沢啓志, 今田剛: "大気圧パルスグロー放電によるホルムアルデヒド処理", 応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, p. 87, 2011年11月18日, 金沢歌劇座

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

今田 剛 (IMADA, Go)

新潟工科大学・工学部・教授

研究者番号: 60262466

##### (2)連携研究者

増田 渉 (MASUDA, Wataru)

長岡技術科学大学・工学部・名誉教授

研究者番号: 80143816

末松 久幸 (SUEMATSU, Hisayuki)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号: 30222045