

コロナ放電プラズマによる排ガス中ベンゼンの分解

その他（別言語等） のタイトル	Decomposition Characteristics of Benzene in Flue Gas by Corona Discharge Plasma
著者	佐藤 孝紀, 吉澤 宣幸, 伊藤 秀範, 田頭 博昭 , 下妻 光夫
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	53
ページ	15-21
発行年	2003-11
URL	http://hdl.handle.net/10258/80

コロナ放電プラズマによる排ガス中ベンゼンの分解

その他（別言語等） のタイトル	Decomposition Characteristics of Benzene in Flue Gas by Corona Discharge Plasma
著者	佐藤 孝紀, 吉澤 宣幸, 伊藤 秀範, 田頭 博昭 , 下妻 光夫
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	53
ページ	15-21
発行年	2003-11
URL	http://hdl.handle.net/10258/80

コロナ放電プラズマによる排ガス中ベンゼンの分解

佐藤孝紀^{*1}, 吉澤宣幸^{*2}, 伊藤秀範^{*1}, 田頭博昭^{*3}, 下妻光夫^{*4}

Decomposition Characteristics of Benzene in Flue Gas by Corona Discharge Plasma

Kohki Satoh, Nobuyuki Yoshizawa, Hidenori Itoh, Hiroaki Tagashira and Mitsuo Shimozuma

(論文受理日 平成 15 年 8 月 29 日)

Abstract

Decomposition characteristics of benzene in DC and AC corona discharges between multi-point and plane electrode in nitrogen-oxygen mixture at atmospheric pressure are investigated. For initial benzene concentrations of 260ppm in a DC corona discharge, benzene is decomposed effectively by streamer corona, and the decomposition rate of benzene after 30 minutes discharge exceeds 90% irrespective of the number of point electrodes. It is found that CO, CO₂, C₂H₂ and HCOOH are the fragments and/or by-products of benzene. The energy consumed for decomposing benzene of a mole in the DC corona discharge is 2.9×10^8 J/mol, and it is almost 20 times as large as that in a low pressure DC glow discharge. For an AC corona discharge at the frequency of 50Hz, the decomposition rate of benzene is lower than that in the DC corona discharge, however, there is no significant difference in the energy consumed for decomposing benzene of a mole between AC and DC corona discharges. It is found that the instability of DC corona discharge is eliminated by increasing the number of point electrodes.

Keyword: Benzene, Decomposition characteristics, Corona discharge plasma, Atmospheric pressure plasma, Stabilization of corona discharge

1 はじめに

近年,排ガス中の有害化学物質の分解・除去に放電プラズマを利用する研究が行われている。これまで,窒素酸化物の放電分解に関する研究^[1]がもっとも多く,分解反応過程も解明されつつあるが,ベンゼンのように発癌性を有する揮発性有機物の放電

分解に関する報告は少ない。また,ベンゼンについては平成 13 年 6 月に自主管理体制の促進の指針が改正され^[2],大気中ベンゼン濃度が環境基準値を上回っている地域の事業所などを対象に平成 15 年度までの排出削減目標や抑制策を盛り込んだ管理計画の策定が義務付けられており,室蘭市もその地域の中に含まれている。

排ガスに含まれる有害化学物質を放電分解する場合,大気圧下で容易に発生できる誘電体バリア放電,パワードベッド放電,コロナ放電,沿面放電などが用いられる。最近の報告では誘電体バリア放電

*1 電気電子工学科

*2 博士前期課程電気電子工学専攻

*3 室蘭工業大学

*4 北海道大学

やパルスコロナ放電を用いたものが多いが, 吉岡^[3]は, 大量のガス流を処理する場合, 直流コロナ放電が適すると述べている。直流コロナ放電は, 複雑な電源回路を必要とせず, 針対平板配置のように簡単な構造の電極でも発生できるというメリットを有するが, 不安定で火花放電に移行し易いため, これまであまり利用されていないようである。

本研究は, コロナ放電のメリットに注目し, これを用いて煙道内を流れる大量の排ガスに含まれるベンゼンを分解・無害化する技術の開発を目指すものである。本論文では, 針対平板電極に直流電圧を印加してコロナ放電を発生させ, 電極構成と放電の安定性について調査するとともに, ベンゼンの分解率, エネルギー効率, 分解生成物等を調査する。一般に, 排ガス中には様々なガスが含まれていると予想されるが, 本研究では最もシンプルなモデルとして, 窒素と酸素を 4 : 1 で混合した擬似空気中に含まれているベンゼンを分解対象とする。また, 電源として商用 50Hz 交流高電圧を利用するのが最も経済的で実用化されやすいと考えられるので, 50Hz 交流コロナ放電によるベンゼンの分解特性についても調査する。

2 実験装置および実験方法

図 1 は実験装置の概要を示す。ベンゼンを分解する放電チェンバは, 外形 $\phi 203\text{mm}$ × 内径 $\phi 197\text{mm}$ × 高さ 300mm で, その中に針対平板電極が設置されている。針電極数は 1, 4, 7, 13 および 36 本で, 針電極数が 1 ~ 13 本の場合は図 2(a) に示す直径 $\phi 4\text{mm}$ × 長さ 55mm のステンレス製の針を図 2(b) ~ (d) に示す真鍮製の直径 $\phi 50\text{mm}$ の台座に取り付けた。また, 針電極数 36 本の場合には図 3 に示す剣山を使用し

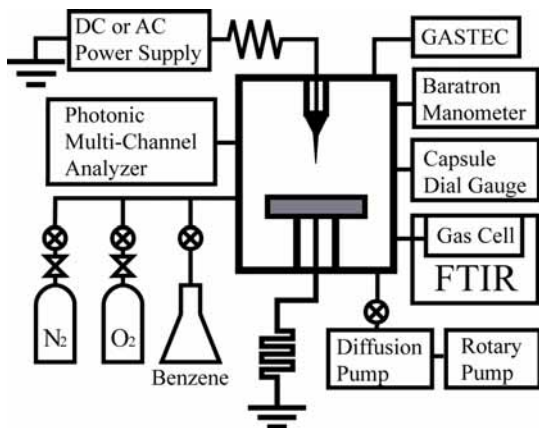


図 1 実験装置の概要

た。平板電極は直径 $\phi 80\text{mm}$ のステンレス平板であり, 電極間隔は 25 または 30mm とした。

放電チェンバと平板電極は接地されており, 針電極に電圧を印加して電極間にストリーマコロナ放電を発生させる。直流電圧印加時には, 直流高電圧電源(マクセック(株), LS40-10R1)を用い, 50Hz 交流高電圧印加時には, 図 4 に示すように, スライダック((株)東芝, Type110-A)と試験用変圧器(東京変圧器(株), Type T-G-50, 巻数比 500:1, 容量 3kVA)により, 商用電圧を昇圧した。また, 火花放電発生時の針電極および電源の損傷を防ぐため, 電源と放電チェンバの間に $1\text{M}\Omega$ の電流制限抵抗を接続した。

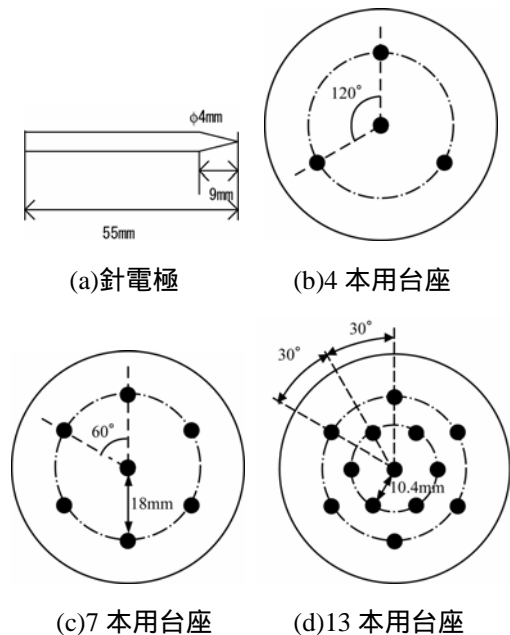


図 2 針電極と台座

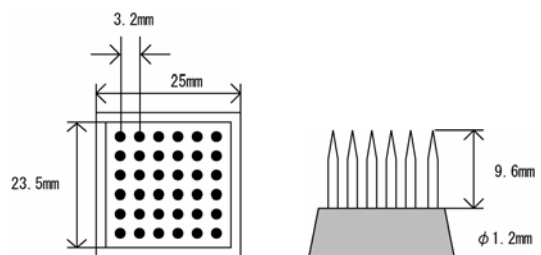


図 3 剣山電極

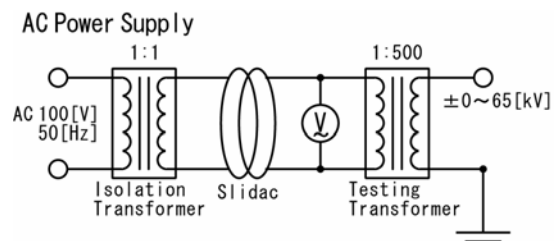


図 4 交流高電圧発生回路

実験では、放電チェンバを十分に真空引きした後、三角フラスコ内で酸化させたベンゼン、酸素および窒素を分圧の低い順にチェンバに封入し放電を発生させた。バックグラウンドガスである擬似空気の成分は窒素および酸素とし、その混合比はそれぞれ80%および20%に固定した。また、ガス圧は大気圧(1013hPa)とした。直流電圧印加時には、印加電圧および放電電流を電源のモニタ端子を用いて測定し、交流電圧印加時には、1000:1の高圧プローブおよび平板電極とアース間に挿入した1kΩの無誘導抵抗を用いて、印加電圧および放電電流波形をそれぞれ測定した。放電チェンバ内のベンゼンおよび分解生成物の濃度測定にはガス検知管を用い、分解生成物の種類は光路長10mのガスセル(Infrared Analysis,10PA)と赤外分光光度計((株)島津製作所, FTIR-8900, 波数範囲7800~350cm⁻¹, 波数分解能0.5cm⁻¹)を用いた赤外吸収スペクトル測定により求めた。また、Photonic Multi-channel Analyzer (Hamamatsu, PMA-11, 波長範囲200~950nm, 分解能2nm)を用いて放電プラズマの発光分光測定も行った。

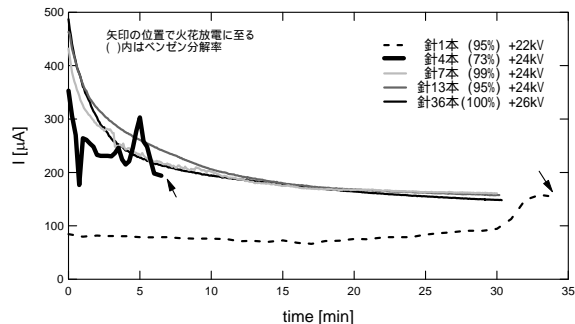
本実験で使用したベンゼン、酸素および窒素の純度は、それぞれ99%、99.5%および99.999%である。

3 実験結果および考察

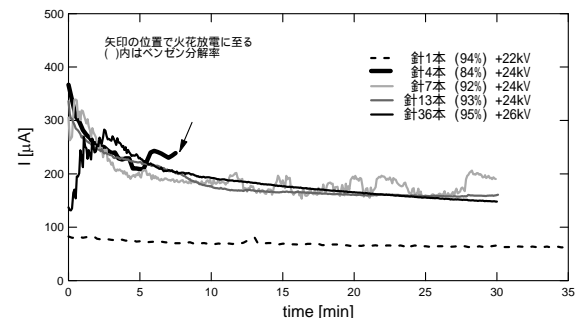
3.1 針電極数と放電安定性、分解率

図5(a),(b)および(c)は、ベンゼン初期濃度をそれぞれ40, 80 および260ppmとして、針電極数を変えた時の放電電流の時間変化を示す。なお、印加電圧は図に示すように、22kV~26kVである。針電極が1本の時は、80μA程度の放電電流であるが、針電極数を増加させると放電開始時の電流値が増加する傾向を示している。しかし、針電極数を4本以上にしても電流値に大きな違いはない。

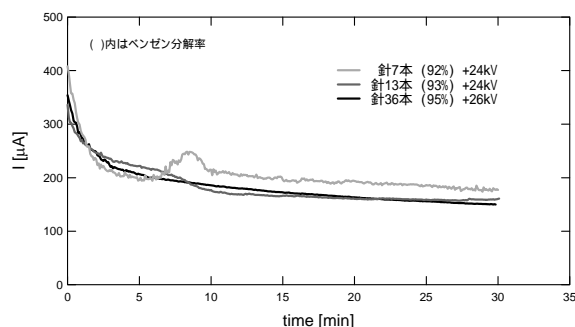
針電極数と放電の安定性に着目すると、図(a)および(b)では針電極数が4本の場合に矢印の時刻で火花放電に移行し、図(c)では針電極数が1および4本では電圧印加とともに火花放電に移行し、不安定な放電となっている。また、図(a)および(b)において、針電極数が1本の場合に放電が長時間維持されているが、再現性は必ずしも十分でない。これに対し、針電極数が7本以上の場合にはベンゼンの初期濃度に依らず長時間安定したストリーマコロナ放電が発生し、特に針電極数が13本および36本(剣山)の場合には電流値も安定していることがわかる。



(a)ベンゼン初期濃度 40ppm



(b) ベンゼン初期濃度 80ppm



(c) ベンゼン初期濃度 260ppm

図5 針電極数を変えた時の放電電流の時間変化

このことから、針電極密度を高めることで、ストリーマコロナ放電の安定維持が可能となることがわかる。

ストリーマコロナ放電の発生には正イオンの再結合等によって生じた光子による光電離によって発生した電子が作る電子なだれが必要である。針電極数が多くなりストリーマコロナの数も増えると、正イオンの再結合によって光子が放出される機会も増加し、それに伴って光電離で生じる電子数も増加すると考えられる。したがって、電子なだれが発生しやすくなるためストリーマコロナが安定化すると考えられる。

次に、ベンゼン分解率に着目すると、火花放電への移行により約6minで放電を停止させた針電極数

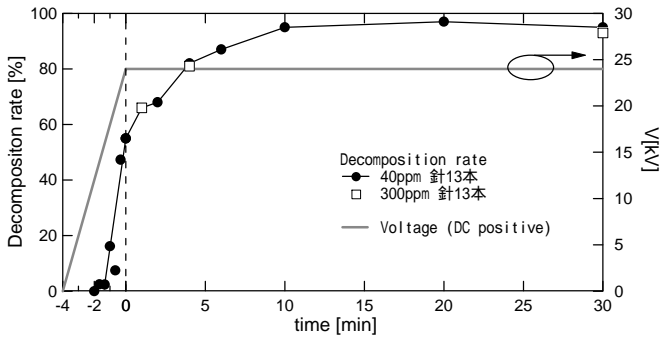


図 6 正極性直流電圧印加時の分解率の時間変化

4本の場合を除くと、いずれも30min程度の放電時間で90%以上の値になっている。したがって、針電極数は、ベンゼン分解率には直接関係しないと考えられる。これは図2(a)~(c)に示されるように、針電極数を増やしても、放電電流はそれに比例して増加することはない、プラズマに注入される電力にほとんど変化がないためと考えられる。

これらの結果から、針電極数を増やし、それらを密集させて配置しても、注入電力の増加は望めないが、安定なストリーマコロナ放電を発生させ、維持できることがわかった。

3.2 ベンゼン分解率の時間変化と分解効率

図6は電極間隔を30mm、針電極数を13本とし、ベンゼン初期濃度を40および300ppmとして正極性直流電圧を印加した時のベンゼン分解率の時間変化を示す。ここでは電圧を6kV/minで昇圧しており、放電電圧(+24kV)に達した時刻を0minとして表している。ベンゼン初期濃度が40ppmの場合、分解率は印加電圧が16kV付近から立ち上がり、約10minで飽和する傾向を示している。今回用いたギャップ長30mmの針対平板電極では、15kV付近からグローコロナ、18kV付近からストリーマコロナが発生しており、この結果から、グローコロナでもベンゼンはわずかに分解され、ストリーマコロナになるとベンゼンの分解が一層促進されることがわかる。

電圧印加時から10minまでに注入されたエネルギーとベンゼン分解率からエネルギー効率(ベンゼン1molを分解するために必要なエネルギー)を計算すると $2.9 \times 10^8 \text{ J/mol}$ となり、低気圧グロー放電プラズマによる場合の $1.4 \times 10^7 \text{ J/mol}^{[4]}$ と比べて約20倍となった。ストリーマコロナ放電は、針から平板電極に向けて円錐状にわずかに広がったプラズマであるのに対し、低気圧グロー放電は2枚の平

板電極間全体に広がったプラズマである。したがって、プラズマと試料ガスが接する体積が大きい低気圧グロー放電では、プラズマ中の高エネルギー粒子がベンゼン分子と衝突する確率が高く、注入エネルギーが効率よくベンゼン分解に使われるため、エネルギー効率が高くなっていると考えられる。コロナ放電プラズマによるベンゼン分解においてエネルギー効率を向上させるためには、プラズマの体積を増加させることが必要と考えられる。

ベンゼン初期濃度を300ppmとした場合の結果は測定点が少ないため十分な検討は困難であるが、40ppmの結果とほぼ一致した結果となっている。ベンゼン濃度が異なっても、分解率の時間変化が同様なプロファイルを示すことから、本研究で使用した実験装置(電極配置)では、放電チェンバの容積に対するプラズマの体積の割合が非常に小さいのでベンゼンの分解速度は放電チェンバ内のガスの対流によって律速されていると考えられる。

3.3 発光スペクトル

図7(a)は、電極間隔25mm、ベンゼン初期濃度300ppm、針電極数13本、印加電圧+19kVでストリーマ放電を発生させた時の発光スペクトルを示す。比較のため図(b)にガス圧1.0Torr、 $\text{N}_2:\text{C}_6\text{H}_6=90\%:10\%$ 、電極間隔10mmで平行平板電極間にグロー放電を発生させた時の発光スペクトルを示す。図(a)では窒素分子の発光である2nd positive band(315.93, 337.13, 357.96, 375.54, 380.49nm)の発光のみが観測されているのに対し、図(b)では、窒素イオンからの発光である1st negative band(391.44, 427.81nm)と2nd positive bandスペクトルが見られる。これより、ストリーマコロナ放電中の電子の平均エネルギーは、グロー放電よりも低いことがわかる。

3.4 分解生成物

図8はベンゼン初期濃度300ppm、針電極数13本、電極間隔25mm、印加電圧+19kVでストリーマコロナ放電を発生させた時と放電前のガスの吸光度スペクトルを示す。放電を発生させるとベンゼン($3040\sim 3100\text{ cm}^{-1}$)の吸光度が減少し、 CO ($2150\sim 2200\text{ cm}^{-1}$)、 CO_2 ($2320\sim 2380\text{ cm}^{-1}$)、 C_2H_2 (729 cm^{-1})および HCOOH ($1080\sim 1120\text{ cm}^{-1}$)の吸光度が増加しており、これらがベンゼンの分解生成物であることがわかる。栗本ら^[5]は、ベンゼンを含んだ窒素酸素混合ガス中でバリア放電を発生させてベンゼン

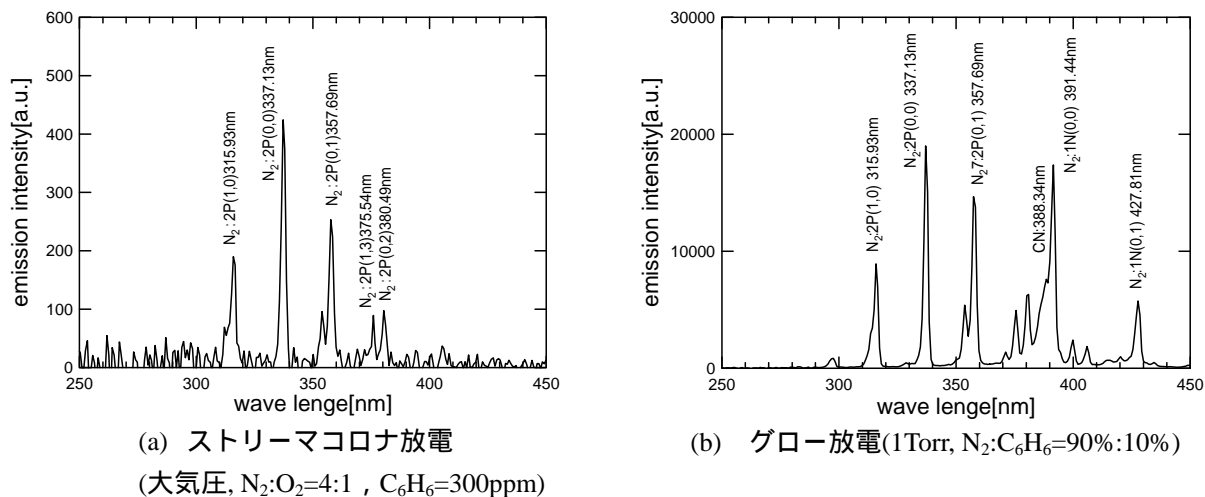


図7 発光スペクトル

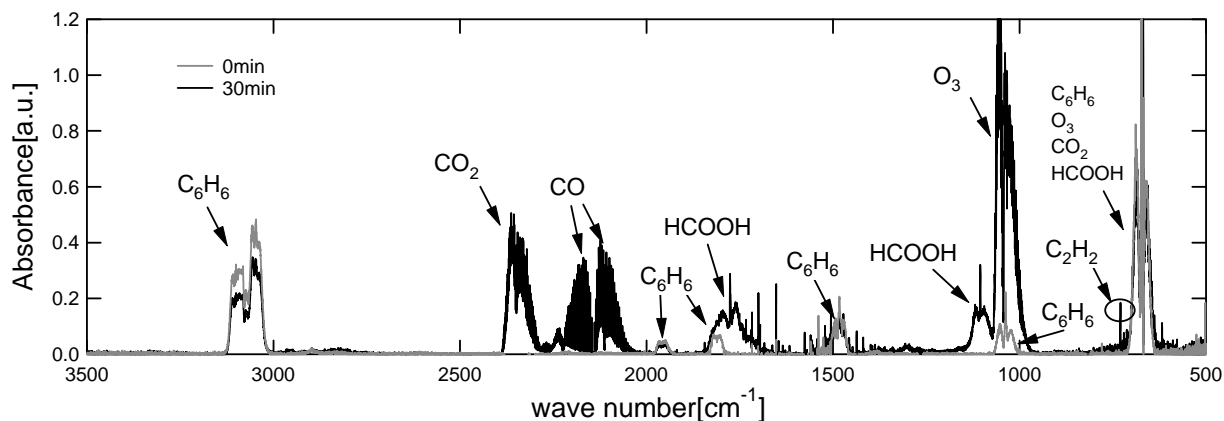


図8 ガスの吸光度スペクトル

の分解を行っているが、その報告では、分解生成物としてCOとCO₂が生成されると述べられている。本研究で明らかになった分解生成物と栗本らが示した分解生成物の違いは、使用した放電の違いによるものと考えられる。

図9はベンゼン初期濃度260ppmで剣山電極を用いてストリーマコロナ放電を発生させた時の電極上の堆積物の赤外吸収スペクトルである。平板電極上に3枚のウェハを置いているが、いずれのウェハの堆積物にもNHとHCOOHの吸収ピークが見られる。

3.5 商用50Hzコロナ放電による分解

図10は電極間隔30mm、ベンゼン初期濃度40ppm、針電極本数13本で、商用50Hz交流高電圧を印加した時のベンゼン分解率の時間変化を同条件で正極性直流電圧を印加した時の結果と合わせて示す。交流電圧は実効値で表しているの直流の場合よ

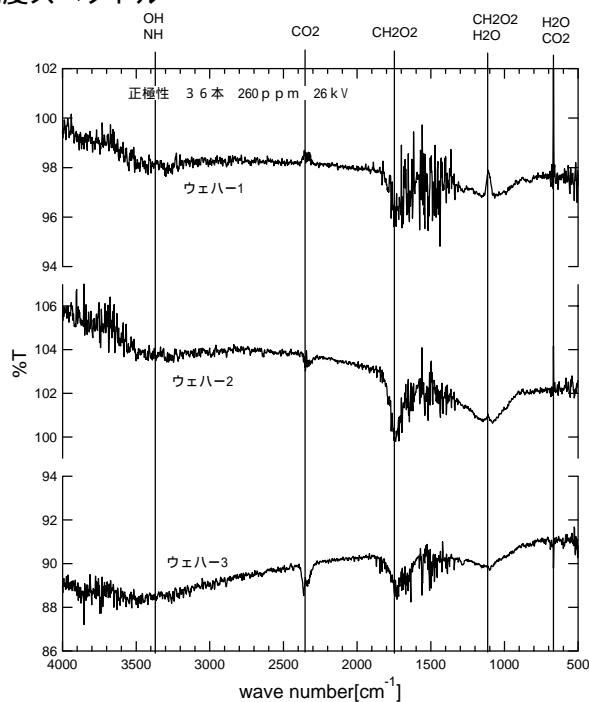


図9 堆積物の赤外吸収スペクトル

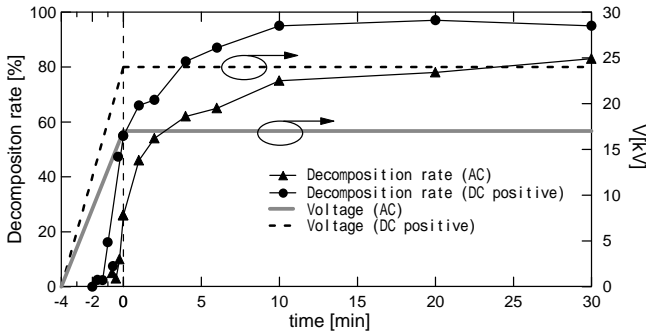


図 10 直流および交流電圧印加時の分解率の時間変化

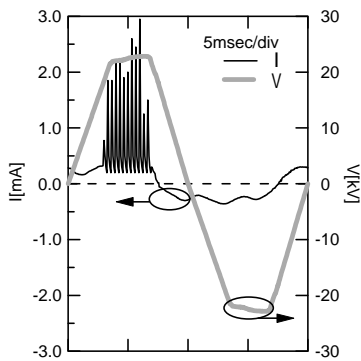


図 11 交流電圧印加時の電圧および電流波形

りも低くなっているが、波高値で表すと直流と同じ電圧値になる。交流電圧を印加した場合においても、ストリーマコロナが発生するとベンゼン分解率が立ち上がりはじめ、その後 80% 程度の分解率で飽和する傾向を示している。

図 11 は交流電圧印加時の電圧および電流波形を示す。50Hz 程度の低周波交流電圧を印加した場合のコロナ放電では、正および負極性直流コロナ放電が交互に現れることが知られている。また、直流コロナ放電では、正極性電圧を印加した場合にストリーマコロナが発達し、負極性の場合コロナが発達しにくい現象、すなわち、極性効果が見られることも知られている。図 11 の電流波形では正の半周期に大きな電流パルス(ストリーマパルス)が発生し、負の半周期では電流にパルス成分は見られない。したがって、正の半周期でストリーマコロナが発生し、この時のパルス電流によって電力がプラズマ中に注入され、ベンゼンが分解されていると考えられる。交流コロナ放電の場合に、直流の場合よりも分解率が低いのは、負の半周期における電力注入が不十分であるためと考えられる。

交流コロナ放電によるベンゼン分解のエネルギー

効率を計算すると $2.3 \times 10^8 \text{ J/mol}$ となり、直流の場合とほぼ同様である。したがって、交流コロナ放電を用いる場合でも、負の半周期にストリーマコロナを発生することができれば直流電圧を印加した場合と同様な分解率を得ることができると考えられる。

4. まとめ

本研究では、大気圧下においてベンゼンを含んだ窒素 - 酸素混合ガス中で針対平板電極に直流および商用 50Hz 交流高電圧を印加してコロナ放電を発生させ、放電特性およびベンゼン分解特性を調査した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 今回用いた放電チェンバで針対平板電極間に直流コロナ放電を 30min 程度発生させると、針電極の本数に関わらず、260ppm 以下の濃度のベンゼンは 90% 以上分解可能である。
- (2) 針対平板電極配置では、針電極数を増加させることで分解率やエネルギー効率の大幅な向上は期待できないが、安定したストリーマコロナ放電の発生・維持が可能となる。これにより、直流コロナ放電が大量のガス流の処理に適した放電形態であるにも関わらず実用化されない原因の一つであった放電の不安定性の問題が解決できる。
- (3) 今回用いた放電チェンバと多数針対平板電極では、コロナ放電の開始とともにベンゼン分解が始まり、ベンゼン初期濃度に関わらず 10min 程度で分解率が飽和する傾向を示した。これは、放電チェンバの容積に対するプラズマの体積の割合が非常に小さいため、ベンゼン分解速度がチェンバ内のガスの対流で律速されているためである。
- (4) 直流コロナ放電によるベンゼン分解のエネルギー効率は $2.9 \times 10^8 \text{ J/mol}$ となり、低気圧グロー放電プラズマによる場合の $1.4 \times 10^7 \text{ J/mol}$ と比べて約 20 倍となった。
- (5) 大気圧下の直流コロナ放電中の電子平均エネルギーは、低気圧グロー放電中のそれよりも低い値である。
- (6) 気相中のベンゼンの分解生成物には C_2H_2 、 HCOOH 、 CO 、 CO_2 が含まれ、電極上に堆積した分解生成物には HCOOH 、 NH が含まれる。
- (7) 50Hz 交流コロナ放電を用いた場合、直流コロナ放電を用いたときよりも分解率は低い。しかし、ベンゼン分解のエネルギー効率は $2.3 \times 10^8 \text{ J/mol}$

であり、直流コロナ放電を用いた時のエネルギー効率と同じである。

文献

- [1]例えば、吉岡芳夫、新川智祥、電気学会論文誌 A, Vol.102-A, No.2, pp.205-255, 2000 年
- [2]”事業者による有害大気汚染物質の自主管理促進のための指針”, 環境省, 2001 年 6 月改正
- [3]吉岡芳夫、電気学会論文誌 A, Vol.122-A, No7, pp.676-682, 2002 年
- [4]佐藤孝紀、林押忍、工藤伸宏、伊藤秀範、田頭博昭、下妻光夫、電気学会論文誌 A, Vol122-A, No.5, pp.479-484, 2000 年
- [5]栗本英人、後藤直彦、工藤聡、渡辺良男、電気学会全国大会、講演論文集[1], 1-084, pp.108-109, 2002 年