

高電圧パルス放電によるガス処理

High Voltage Pulse Gas Treatment



(技)研究開発部第2研究室
小倉正裕
Masahiro Ogura

高電圧パルス放電処理は、オゾン、ラジカルを同時に作用させることにより、有機物の分解、殺菌を行う新しい促進酸化プロセスである。高電圧パルス放電装置と湿式スクラバーを組み合わせたシステムにより、ホルムアルデヒド含有ガスの処理を行い、92%の分解率が得られた。

High Voltage Pulse Treatment is a new advanced oxidation process which promotes the oxidation of the organic compounds and disinfection by means of ozone and radicals.

The removal ratio of formaldehyde (HCHO) from atmospheric pressure gas stream is 92%, using the combination of High Voltage Pulse Treatment and wet scrubber.

Key Words

高電圧パルス
放電
オゾン
揮発性有機化合物

High voltage pulse
Discharge
Ozone
Volatile organic compounds

まえがき

高電圧パルスとは比較的小さい電気エネルギーを任意の時間蓄積し、スイッチ動作により瞬時に放出することにより大きな電力を発生させる技術である。これを利用した高電圧パルス水処理装置は、放電により発生するオゾン、ラジカル、衝撃波等を同時に処理対象物に作用させる新しいプロセスの装置であり、前報では高電圧パルス発生 の原理や水処理実験について数例紹介した。¹⁾ 一方、高電圧パルス放電

は VOC、NO_x などの有害物質を含む排ガス処理にも適用可能である。

近年、放電を利用した有機物分解として VOC 処理が注目されている。VOC (揮発性有機化合物) は地球環境レベルでの問題として取り組まれており欧米では各国協調のもとに厳しい総量規制が施行されている。欧米での VOC 排出量規制の重点項目は光化学オキシダントによる森林破壊の抑制と有害大気汚染物質による健康障害の抑制である。²⁾

日本では、従来型の公害対策は進んでいるものの地球環境としての VOC 規制は欧米より10年遅れているといわれている。環境庁が光化学オキシダント抑制のため、固定発生源からの VOC 排出量を2001年より法規制する予定とのことである。

本報では高電圧パルス放電装置の VOC 処理用途への適用について紹介する。

1. 放電を利用した VOC 処理技術

従来の VOC 処理技術としては、直接燃焼方式、触媒燃焼方式、活性炭吸着方式、スクラバー方式、バイオフィルターなどが挙げられるが、消費エネルギー、コスト、メンテナンスなどの点で問題もあり、新しい処理技術に期待が寄せられている。その一つとして、大気圧コロナ放電による低温プラズマ技術を使用した VOC 処理が注目されている。既存の技術と比較して放電によるガス処理技術が優れている点は次のように考えられている。

- (1)希薄 VOC において分解効率、経済性が良い。
- (2)低温での分解処理が可能である。
- (3)メンテナンスが簡単である。

放電によるガス処理技術としては電気集塵機が古くから利用されている。電気集塵機は、コロナ放電によって形成されたプラズマで排ガス中の粉塵などの粒子を帯電させる。帯電した粒子は接地電極に捕集される。このコロナ放電を強めると化学反応が生じる。

プラズマ反応装置の代表的なものとして次の4つの放電方式が挙げられる。³⁾

(1) パルスコロナ方式

電極間にパルス電圧を印加時のコロナ放電を利用するもの。

(2) パックドベッド方式

充填した強誘電体ペレットの両端に交流高電圧を印加し、ペレット間で放電を起こすもの。圧損が大きいため、大量のガス処理には工夫が必要。

(3) 沿面放電方式

放電極から誘電体表面に沿って放電が進展する方式。

(4) 無声放電方式

電極間に誘電体を介し、交流電圧を印加する方式。

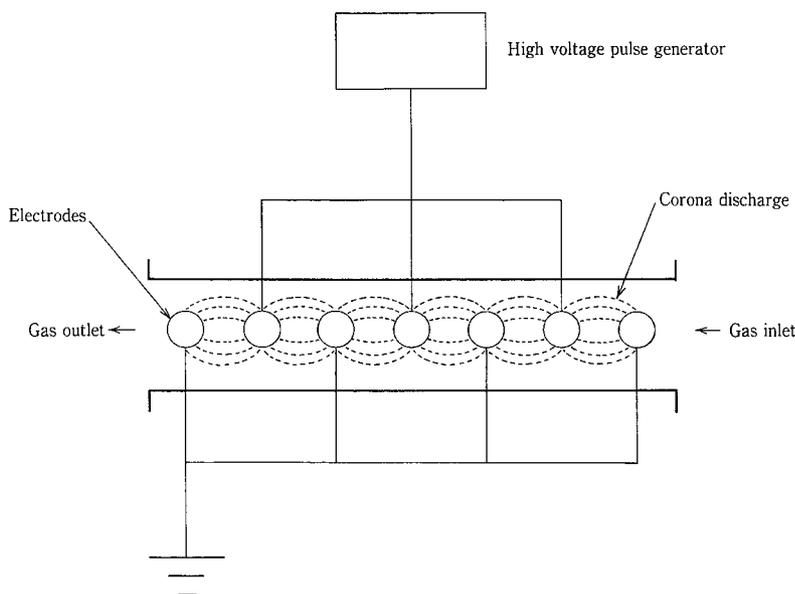
本稿で述べる高電圧パルス放電装置はパルスコロナ方式に含まれる。高電圧パルスで発生させたコロナ放電によるプラズマを利用して有害物質を分解除去しようとする装置である。

2. 高電圧パルス放電によるガス処理装置

パルスコロナ方式によりガス処理を行う場合、立ち上がりが急峻（数十～数百 ns）でパルス幅が短い（1 μ s 以下）パルス電圧を印加する。立ち上がりが急峻であると電子衝突によるラジカル生成の効率が良くなる。また、パルス幅が1 μ s より短くなるとガス中のイオンや分子に与えられるエネルギーが最小限となりガス温度の上昇を抑制する。そのため、ガスの密度低下が抑えられ電子衝突確率（反応効率）が低下しない。これらの結果エネルギー効率が良い。⁴⁾

通常、電気集塵機などでは安定な放電を得易い負極性のコロナ（負極性電極に現れるコロナ放電）が使用されるのに対し、パルス放電では強いストリーマ（細い糸状放電）進展性を示す正極性のストリーマコロナが使用される。

高電圧パルス放電によるガス処理装置の模式図を第1図に示す。原ガスは放電極と設置電極の間に送り込まれる。強い電界によって加速された電子が排ガス中の分子と衝突し、種々のラジカルが



第1図 高電圧パルス放電処理装置の模式図

Fig. 1 Schematic illustration of high voltage pulse treatment system for gas.

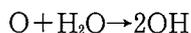
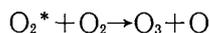
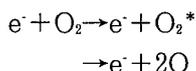
発生し化学反応が起こる。これにより、ガス中の有機物の酸化分解が効率的に行われる。

3. ホルムアルデヒド含有ガスの処理

ホルムアルデヒドは1992年環境庁の大気保全の観点から調査研究対象としてリストアップされており、日本製紙連合会など20団体で自主管理対象物質となっている。

3.1 放電による分解経路

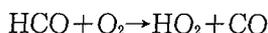
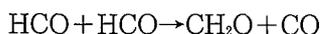
放電によるホルムアルデヒドの分解をモデル化すると、約100化学種が関与する350もの反応式が考えられる。³⁾ 主要な反応経路を第2図に示す。ホルムアルデヒドの分解に重要なのは放電によって生成されるOラジカルとOHラジカルによる反応である。



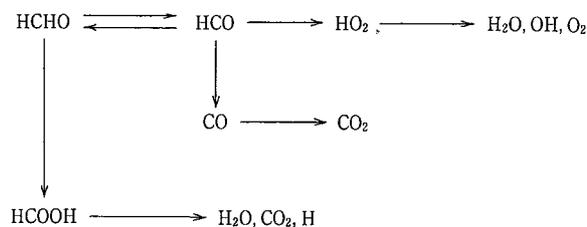
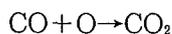
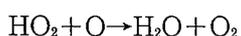
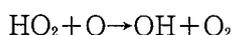
これらのラジカルがホルムアルデヒドから水素を奪う。



反応生成物のHCOはホルムアルデヒドに再合成されるものと、さらに分解されるものがある。



HO₂, COはさらに次の反応を起こす。



第2図 ホルムアルデヒドの放電処理における反応経路
Fig. 2 Reaction pathway for discharge treatment of HCHO.

ホルムアルデヒドは、高電圧パルス放電処理によりこのような反応経路で分解され、理想的には二酸化炭素と水になる。しかし、実際には処理条件によって分解効率、二次生成物が異なる。

放電処理単独ではなく、集塵機、スクラバー等を組み合わせることによってVOC処理が可能になると考えられる。

3.2 気液混合によるガス処理

まず、湿式スクラバー内に放電装置を設置した場合についてテストを行った。テストフローを第3図に示す。処理対象ガスは、原ガス発生器内の充填材上方よりホルムアルデヒド溶液をスプレーし、充填材下方より引き込まれた空气中に気化させることにより調整した。ホルムアルデヒドを含有する空気は放電部の下方より導入され、スクラバー上部よりスプレーされた循環水が放電部に滴下される。こうして気液混合状態で放電することにより、ホルムアルデヒド分解を行った。テスト結果を次に示す。ホルムアルデヒドの入口濃度は200 ppmとした。放電+湿式スクラバー処理により出口濃度0.5 ppm以下となった。しかし、スクラバー循環水中に23 mg/lが溶解・残留した。物質収支をみると、分解率は57%となった。

<実験条件>

処 理 風 量 : 10 m³/h

ガ ス 濃 度 : 常温

スクラバー循環水量 : 50 l

パルス繰り返し周波数 : 1 000 pps

<ホルムアルデヒド濃度測定結果>

放電リアクタ入口ガス : 200 ppm

スクラバー循環水 : 23 mg/l・h

スクラバー出口ガス : 0.5 ppm 以下

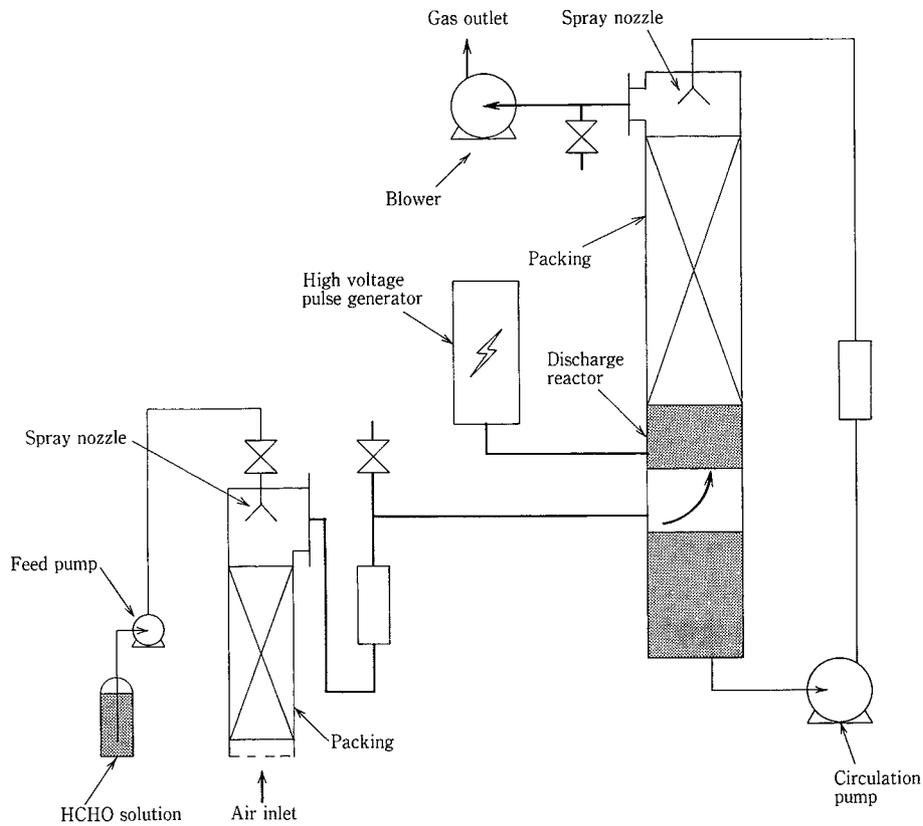
<ホルムアルデヒドの物質収支>

処 理 前 の ガ ス : 2.7 g/h

循 環 水 : 1.15 g/h

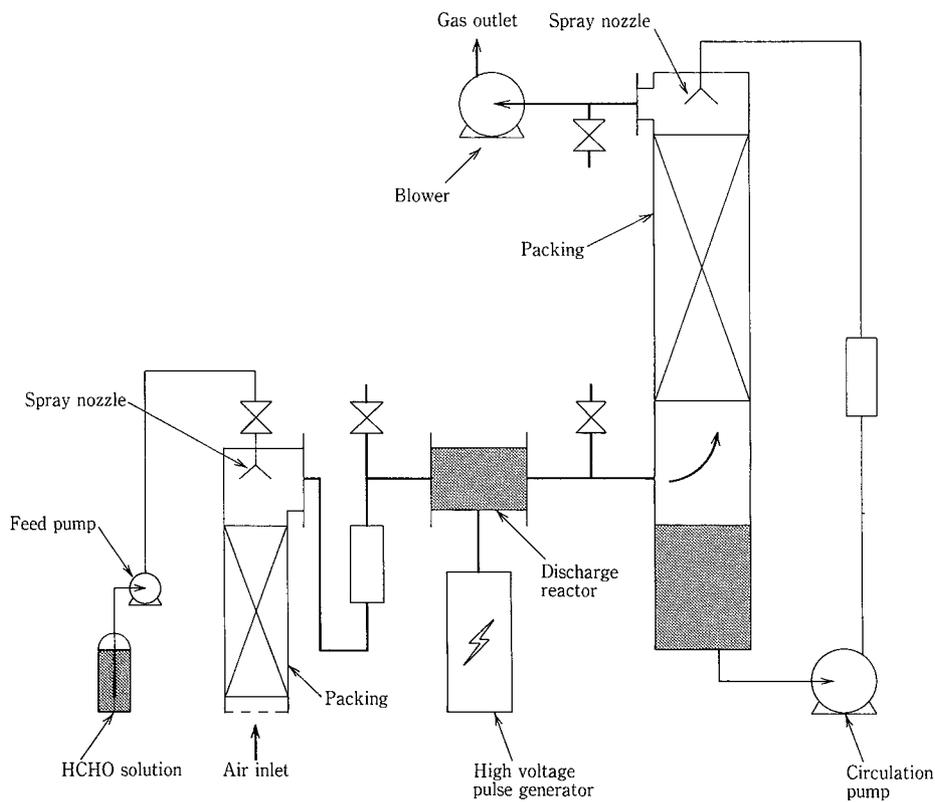
処 理 後 の ガ ス : 0.01 g/h 以下

総 分 解 量 : 1.54 g/h → 分解率57%



第3図 気液混合処理のフロー

Fig. 3 Flow diagram of water-air mixture treatment of HCHO



第4図 気中放電と湿式スクラバーによる処理フロー

Fig. 4 Flow diagram of discharge and scrubber treatment of HCHO

3.3 気中放電+スクラバー処理テスト

つぎに、湿式スクラバーと放電処理を分離した場合についてテストを行った。テストフローを第4図に示す。ホルムアルデヒド含有ガスは前項と同様の方法で発生させた。ホルムアルデヒド含有空気は放電リアクタ内で処理され、放電後のガスはスクラバーにて処理される。スクラバーに導入されるガスには放電により発生したオゾンが含まれており、放電で処理されなかった有機物を分解する。

テスト結果を次に示す。ホルムアルデヒドの初期濃度は165 ppmとした。放電処理後には16 ppmとなり、放電によって90%が分解された。スクラバー処理後には0.5 ppm以下となり、循環水中に3.8 mg/l・hが溶解・残留した。トータルの分解率は92%となった。

この結果、気液混合による処理よりも、気中放電後にスクラバー処理することにより処理効率を大幅に向上させることができた。

<実験条件>

処理風量：11 m³/h

ガス濃度：常温

スクラバー循環水量：501

パルス繰り返し周波数：1000 pps

<ホルムアルデヒド濃度測定結果>

放電リアクタ入口ガス：165 ppm

放電リアクタ出口ガス：16 ppm

スクラバー循環水：3.8 mg/l・h

スクラバー出口ガス：0.5 ppm以下

<ホルムアルデヒドの物質収支>

処理前のガス：2.43 g/h

放電後のガス：0.24 g/h

循環水：0.19 g/h

処理後のガス：0.01 g/h以下

放電による分解量：2.19 g/h

スクラバーによる分解量：0.04 g/h

総分解量：2.23 g/h → 分解率92%

3.4 今後の課題

今回、模擬ガスによる放電処理実験を行い、高い分解効率を示したが、実ガスの処理では複数の有機物を含む場合が多く、その場合の反応はさらに複雑なものとなる。物質による反応速度の違い、放電により発生する副生成物の定量、ガス濃度と処理ガス線速度の関係などを予備試験で確認する必要がある。

むすび

今回は、高電圧パルス放電によるVOC処理についてホルムアルデヒドを例に紹介した。現在、様々な用途についてテストしつつ、適用分野の探索、処理フローの改良を行っている。次報ではより具体的な案件について報告する予定である。

[参考文献]

- 1) 小倉正裕, 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.2 (1999), p.87.
- 2) 出雲正矩, 月刊地球環境, Vol.30, No.3 (1999)
- 3) 山田俊昭, 静電気学会誌, Vol.19, No.4 (1995)
- 4) 小田哲治, 静電気学会誌, Vol.18, No.3 (1994)
- 5) D. G. Storch, M. J. Kushner, J. Appl. Phys., Vol.73, No.1 (1993)

連絡先

小倉正裕 技術開発本部
研究開発部
第2研究室
TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail m.ogura@pantec.co.jp