非平衡プラズマを用いた室内環境清浄技術*
(たばこ煙中の悪臭ガス除去)黒木 智之^{*1}, 大久保 雅章^{*1}, 山本 俊昭^{*1}Indoor Air Cleaning Technology Using Non-equilibrium Plasma
(Odor Removal in Cigarette Smoke)Tomoyuki KUROKI^{*2}, Masaaki OKUBO and Toshiaki YAMAMOTO^{*2} Department of Energy Systems Engineering, Osaka Prefecture University,
1-1 Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka, 599-8531 Japan

Removal of acetaldehyde (CH_3CHO) and ammonia (NH_3), which is the main odor components in cigarette smoke, was investigated using two different types of nonthermal plasma reactors. One is the barrier-type packed-bed plasma reactor (BPPR), the other is the barrier-type multi-layer plasma reactor (BMPR). As the experimental results using the BPPR, more than 95% of CH_3CHO removal efficiency was obtained under dry air environment. As for NH_3 removal, almost 100% removal efficiency was obtained with negligible reaction byproducts in dry air. On the other hand, approximately 90% of CH_3CHO and 100% of NH_3 removal efficiency was obtained using the BMPR with 33 W. As the experimental results of the removal of the real cigarette smoke, NH_3 was completely removed. However, removal of CH_3CHO was somewhat difficult because of its low concentration and the co-existence of other constituents.

Key Words: Environmental Engineering, Plasma, Chemical Reaction, Pollutant, Cigarette Smoke, Acetaldehyde, Ammonia, Non-equilibrium Plasma

1. 結 言

1970年代初めから、室内空気質(Indoor air quality; IAQ)の問題が世界的に取り上げられるようになった。その背景には省エネルギー対策のために機密性の高い建物が増え、また、人々が室内にいる時間も昔に比べて長くなっていることが要因としてある。

室内空気を汚染するものの原因の一つとして、たばこ煙がある。たばこ煙には2,000成分以上の化学物質が含まれ、その中にはアンモニア(NH_3)、アセトアルデヒド(CH_3CHO)などのガス状物質、タール、ニコチンなどの粒子状物質がある^{(1),(2)}。

近年、このような室内空気汚染を改善するために工場などで排ガス中の粒子を除去するために使われている電気集じん装置(ESP)を応用した室内用空気清浄機が使われるようになった。しかし、空気中に含まれる粒子状物質は直流高電圧によるコロナ放電を使った通常のESP⁽³⁾⁻⁽⁶⁾で効果的に集じんすることができるが、例えばたばこの煙やゴミ処理装置から発生する悪臭を引き起

こす分子サイズのガス状物質を除去することは原理的に困難である⁽⁷⁾。

本研究ではパイレックスを用いたバリア型充てん層プラズマリアクタ⁽⁸⁾(Barrier-type Packed-bed Plasma Reactor, 以下BPPRと呼ぶ)と、今回新たに試作したBPPRよりも圧力損失が低く、大量のガスを処理することが可能なバリア型多層平板プラズマリアクタ(Barrier-type Multi-layer Plasma Reactor, 以下BMPRと呼ぶ)を用いてたばこ煙の臭いの主な原因であるアセトアルデヒドガスとアンモニアガスの除去を試みた。また、BMPRを用いて実際のたばこ煙の除去実験も試みた。

2. BPPRを用いた CH_3CHO と NH_3 の除去

2.1 実験装置と実験方法 本実験に用いたBPPR⁽⁸⁾を図1に示す。このリアクタはパイレックス製のプラズマリアクタで、電極として直径1.6 mmのステンレス放電線と、内径20 mm、外径24 mmの誘電体ガラス円筒の外周に巻かれた銅製の網が電極(幅260 mm)である。強誘電体であるチタン酸バリウム(BaTiO_3)の球形ペレット(直径1.7~2.0 mm, 比誘電率10,000)層は多孔性のテフロン板で支持されている。両電極間にはネオントランスインバータ(15 kV, 20 mA, 60 Hz)により交流高電

* 原稿受付 2000年11月24日。

^{*1} 正員, 大阪府立大学大学院工学研究科(〒599-8531 堺市学園町1-1)。

E-mail: kuroki@energy.osakafu-u.ac.jp

Fig. 1 The barrier-type packed-bed plasma reactor

Fig. 2 Experimental setup for acetaldehyde and ammonia removal

圧を印加した。非平衡プラズマはペレット間で形成され、ガス状物質の除去が行われる。なお、気体は図の矢印で示したように流入、排出される。プラズマリアクタに印加される電圧波形は高電圧プローブ（ソニーテクトロニクス社製 P6015A）とオシロスコープ（ソニーテクトロニクス社製 TDS380P）で測定した。

実験装置の概略を図2に示す。実験に使用する模擬ガスは、 N_2 で調整された1,020 ppmの CH_3CHO または950 ppmの NH_3 とコンプレッサからフィルタと乾燥器を通して作成した乾燥空気（相対湿度4%）とを混合したものである。 CH_3CHO 、 NH_3 の濃度はそれぞれのラインのマスフローコントローラによって調節した。

濃度の測定は電圧を変化させた後、定常になるまで2分間程度待って行った。 CH_3CHO についてはサンプリング

ポートにおいてシリンジを用いて50 mLサンプリングし、サンプル中の CH_3CHO の濃度をFID（水素炎イオン化検出器）によるガスクロマトグラフ（島津製作所製GC-14B、検出精度1 ppm）を使って測定した。 NH_3 についてはサンプリングポートにおいて測定範囲の異なる2種類のガス検知管（ガステック社製、No.3La, No.3L、測定範囲5~100 ppm (No.3La), 1~30 ppm (No.3L))を用いて測定した。副生成物である NO 、 NO_2 の濃度は化学発光法、 CO の濃度は赤外線分析法を使ったガス分析器（堀場製作所製PG-235、測定精度0.1 ppm）、 CO_2 、 N_2O の濃度は赤外線分析法を使ったガス分析器（同VIA-50、測定精度0.1 ppm）を用いて測定した。リアクタの表面温度は放射温度計（TASCO社製THI-440、測定範囲0~300℃）を用いて測定した。

2.2 CH_3CHO 除去の実験結果

初期濃度100 ppmの CH_3CHO ガスをプラズマリアクタで処理したときの、 CH_3CHO 濃度とリアクタへの印加電圧の関係の測定結果を図3に示す。この実験でのリアクタ内のペレットの

Fig. 3 Acetaldehyde concentration vs. applied voltage using the BPPR

Fig. 4 Byproducts concentrations vs. applied voltage using the BPPR (flow rate = 2.0 L/min)

充てん高さは 200 mm である。流量は 1.0, 2.0, 4.0 L/min の 3 段階に変化させ、このときのリアクタ内の平均流速はペレット充てん部で 13, 27, 53 cm/s, 非充てん部で 5.3, 11, 21 cm/s, 滞留時間は 2.6, 1.3, 0.66 秒である。この図より印加電圧が一定の場合には CH_3CHO の除去量は流量の増加とともに減少しているのがわかる。また、流量が 1.0 L/min のとき濃度は最適電圧 16 kV (消費電力 2.4 W) で最小となっている。最適電圧の値は流量の増加とともに増加し、流量が 2.0 L/min のときに 18 kV (5.0 W), 4.0 L/min のときに 20 kV (6.3 W) となっている。最適電圧においては各流量で 90~95% の CH_3CHO が除去されているのがわかる。また、電圧印加時にリアクタ表面の温度を測定したところ、約 30℃であった。

図 4 は、流量が 2.0 L/min のときの副生成物 (NO , CO , CO_2 , NO_2) の濃度の増加量と印加電圧との関係の測定結果である。この図から電圧を上げ CH_3CHO が除去されることにより CO , CO_2 の発生量が増加していることがわかる。また、電圧が 14 kV (1.7 W) を越えたあたりから N_2O , NO_2 が発生しはじめている。このことは流量が 1.0, 4.0 L/min の場合も同様であった。

以上のことから、効率よく CH_3CHO を除去し、副生成物の発生を抑制させるには触媒などと併用するか、電源の種類を変えてみるなどの工夫が必要である。

2.3 NH_3 除去の実験結果 図 5 は流量が 1.0 L/min の場合での NH_3 の除去率に及ぼす初期濃度の影響を示したもので、除去率を縦軸に、横軸に電圧をとっている。リアクタ内のペレットの充てん高さは 130 mm である。このときのリアクタ内の平均流速はペレット充てん部で 13 cm/s, 非充てん部で 5.3 cm/s, 滞留時間は 3.5 秒である。図から少なくとも 100 ppm 以下の濃度では、17 kV

Fig. 5 Effect of initial concentration on ammonia removal (flow rate = 1.0 L/min)

(4.4 W) 以下の電圧で 100% の NH_3 の除去が可能であるとわかる。

なお、同一条件でのガス状副生成物の濃度の測定結果によれば、 N_2O の濃度が 10 ppm 程度と比較的高かったが、 NO_x , CO はほとんど発生していないことがわかった。しかし、実験時にリアクタの内壁に白色の粒子状粉末が付着した。これは水野ら^{(9),(10)}や Chang ら⁽¹¹⁾によって報告されている硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) である。

3. BMPR を用いた CH_3CHO と NH_3 及びたばこ煙除去

3.1 実験装置と実験方法 今回新たに試作し、実験に用いた BMPR を図 6 に示す。このリアクタはアルミフィルム電極と誘電体であるポリエステルフィルムでラミネートされたアルミフィルム電極が軸を中心に交互に巻かれている多層平板構造をしており、ラミネートされた方のアルミフィルム電極にはネオントランスイナバータ (15 kV, 20 mA, 60 Hz) により交流高電圧が印加され、もう一方の電極は接地している。このリアクタの極板の有効長は 30 mm で、電極間隔は 2.5 mm である。

Fig. 6 The barrier-type multi-layer plasma reactor

(a) frontal and cross sectional view of the BMPR

(b) details of the film electrode

Fig. 7 Experimental setup for odor removal

気体は図の矢印で示したように流入, 排出される. 電圧波形の測定は2章で述べた方法と同様な方法で行った. 実験装置の概略を図7に示す. 実験に使用する模擬ガスは, N_2 で調整された1,020 ppmの CH_3CHO , または950 ppmの NH_3 とコンプレッサからフィルタと乾燥器を通して作成した乾燥空気とを混合したものである. 流量は5.0, 10, 20 L/minの3種類に変化させた. このときのリアクタ内での平均流速は0.40, 0.80, 1.6 cm/sで, 滞留時間は7.5, 3.8, 1.9秒である.

前章と同様に CH_3CHO の濃度測定にはガスクロマトグラフ (GC-14B), NH_3 の濃度測定にはガス検知管を用いた. また, 副生成物の濃度測定にはFT-IR (パイオラッド社製 FTS3000) を用いた.

次に, 実際のたばこ煙を使った実験を行った. 図8にたばこ煙発生装置を示す. まず, マイルドセブンを乾燥空気 1.0 L/min で燃焼させ, 発生したたばこ煙をガラス繊維フィルタに通して粒子状成分を除去した後にテドラバック (30 L) に封入した. 実験はたばこ煙をテドラバックからポンプを用いてマスフローコントローラに送りこみ, 乾燥空気によって1/10の濃度に希釈し, 流量 5.0 L/min で行った.

Fig. 8 Cigarette smoke generator

3.2 CH_3CHO 除去の実験結果 乾燥空気によって初期濃度を 100 ppm に調整した CH_3CHO ガスをリアクタで処理したときの, CH_3CHO 濃度とリアクタへの印加電圧の関係の測定結果を図9に示す. 流量は5.0, 10, 20 L/minに変化させている. CH_3CHO の初期濃度が100 ppmよりも下回っているのは風洞内壁への付着などが原因であると考えられる. この図より, CH_3CHO の除去は印加電圧が3 kV (消費電力0.8 W)を超えたあたりから始まり, すべての流量において8 kV (33 W)で除去率が最大となり, 流量が5.0, 10 L/minでは88%, 20 L/minでは78%の CH_3CHO が除去されている.

流量が10 L/minで印加電圧が8 kVのときの CH_3CHO 除去時における副生成物に関するFT-IRスペクトルを図10に示す. 図から O_3 , HNO_3 , $HCOOH$, CO , N_2O のピーク

Fig. 9 Acetaldehyde concentration vs. applied voltage using the BMPR

Fig. 10 FT-IR absorbance spectrum of acetaldehyde removal using the BMPR (V_{p-p} = 8 kV, flow rate = 10 L/min)

Fig. 11 Byproducts concentration vs. applied voltage using the BMPR (flow rate = 10 L/min)

が確認できる. CO_2 の濃度は装置の測定範囲を越えていたため測定できなかった. また, NO , NO_2 は水の波数領域と重なるために確認することができなかった. 流量が10 L/minのときの O_3 , HNO_3 , $HCOOH$, CO , N_2O の印加電圧に対する生成量を図11に示す. この図から, O_3 が他の副生成物に比べて多く発生していることがわかる. O_3

の次に発生量が多いのは HNO_3 と CO で最大で 100 ppm 近く発生している。 HCOOH と N_2O については最大で約 40 ppm ほど発生している。 O_3 については MnO_2 等の触媒を用いることにより除去することが可能であるので、 O_3 以外の副生成物がほとんど発生していない 6 kV (9.9 W) 付近で運転することが最適である。また、除去効率が 80% のときの単位流量あたりの消費電力 SED (Specific energy density) を BMPR と BPPR の両方で比較したところ、BMPR は 110 J/L, BPPR は 143 J/L となり、BMPR の方が効率がよいことがわかった。

3.3 NH_3 除去の実験結果 乾燥空気によって調整された初期濃度 100 ppm の NH_3 ガスをリアクタで処理したときの、 NH_3 濃度とリアクタへの印加電圧の関係の測定結果を図 12 に示す。流量は 5.0, 10, 20 L/min に変化させている。この図より、流量が 5.0 L/min と 10 L/min の場合には印加電圧が 8 kV のところで完全に NH_3 は除去されているのがわかる。また、20 L/min の場合においても 85% の除去効率が得られた。しかし、印加電圧が低いときの除去効率は CH_3CHO の場合に比べて悪い。

流量が 10 L/min で印加電圧が 8 kV のときの NH_3 除去時における副生成物に関する FT-IR スペクトルを図 13 に示す。図より、 O_3 、 HNO_3 、 HCOOH 、 CO 、 N_2O と粒子状の NH_4NO_3 が生成されていることが確認された。流量が 10 L/min のときの O_3 、 HNO_3 、 HCOOH 、 CO 、 N_2O の印加電圧に対する生成量を図 14 に示す。この図から、 CH_3CHO 除去時と同様に O_3 が他の生成物と比べて多く発生しているのがわかる。印加電圧が 8 kV のときの各流量における NH_3 の濃度と HNO_3 の濃度の増加量を表 1 に示す。この表から、 HNO_3 が発生しているのは流量が 5.0, 10 L/min の NH_3 がすべて除去されているときで、流量が 20 L/min のとき、すなわち NH_3 が完全に除去されていないときには HNO_3 は発生していない。このことから

Fig. 12 Ammonia concentration vs. applied voltage using the BMPR

から判断して NH_3 が存在する状態ではプラズマによって発生した HNO_3 は直ちに NH_3 と反応し、 NH_4NO_3 を生成している⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

Fig. 13 FT-IR absorbance spectrum in ammonia removal using the BMPR ($V_{p-p} = 8$ kV, flow rate = 10 L/min)

Fig. 14 Byproducts concentrations vs. applied voltage using the BMPR (flow rate = 10 L/min)

Table 1 Increase in HNO_3 concentration using the BMPR

Flow rate (L/min)	NH_3 (ppm)	HNO_3 (ppm)
5.0	0	46.7
10	0	16.8
20	14	0

3.4 たばこ煙除去の実験結果 今までの結果から、たばこ煙の臭いの主成分である CH_3CHO と NH_3 はそれぞれ単独では、プラズマを使って効果的に除去できることが確認された。

次に、実際のたばこを使ってたばこ煙を作成し、たばこ煙中の CH_3CHO と NH_3 の除去を試みた。 CH_3CHO の濃度はガスクロマトグラフで、 NH_3 の濃度はガス検知管

によって測定した。その結果を図 15 に示す。この図を見ると、 NH_3 が 8 kV で完全に除去されているのに対して、 CH_3CHO の除去効率は最大でも 50%程度である。

CH_3CHO の初期濃度の違いによる除去効率への影響を調べるために低濃度の CH_3CHO の除去を試みた。実験は CH_3CHO の初期濃度を 10 ppm, 流量を 5.0 L/min に設定して行った。その結果を図 16 に示す。この図を見ると、最大分解効率が 67%と、高濃度時と比較して除去効率が低下しているが、同程度の濃度であるたばこ煙中の CH_3CHO の除去と比較すると除去効率がよいことがわかる。

以上のことから、実際のたばこ煙をプラズマで処理しようとする、 CH_3CHO については単独の場合よりも除去効率が低下することがわかった。このような低濃度かつ混合物中での除去効率の向上のためには滞留時間を増やすなどの工夫が必要である⁽¹²⁾。

Fig. 15 Acetaldehyde and ammonia concentration in cigarette smoke removal

Fig. 16 Low concentration acetaldehyde vs. applied voltage using the BMPP

4. 結 論

たばこ煙の悪臭の主な原因である CH_3CHO , NH_3 の除去を BPPR と BMPP を用いて行った。主な結果は以下のようまとめられる。

A. BPPR を用いた実験

(1) 100 ppm の CH_3CHO の除去実験では、最適電圧において CH_3CHO を 95%除去することができた。

(2) NH_3 の除去実験では NH_3 を 100%除去することができた。副生成物である N_2O の濃度は最大で 10 ppm 以下と少ない。

B. BMPP を用いた実験

(3) 100 ppm の CH_3CHO を約 90%除去することができた。副生成物としては O_3 , HNO_3 , HCOOH , CO , N_2O が確認された。

(4) 100 ppm の NH_3 をほぼ 100%除去することができた。副生成物は O_3 , HNO_3 , HCOOH , CO , N_2O と粒子状の NH_4NO_3 が確認された。

(5) NH_3 が存在する状態ではプラズマによって発生した HNO_3 はただちに NH_3 と反応して NH_4NO_3 を生成している。

(6) 実際のたばこ煙の除去実験では、臭い主成分の一つである NH_3 は完全に除去することができた。しかしながら、 CH_3CHO を完全に除去することは困難であった。

文 献

- (1) 石黒・菅原, 日本香料協会誌, 130 (1981), 31.
- (2) 木佐貫・ほか 7 名, 静電気学会誌, 24, 3 (2000), 153.
- (3) Penny, G.W., Electrical Engineering, 56 (1937), 159.
- (4) 青木・ほか 2 名, 静電気学会講演論文集, (1998), 151.
- (5) Kawada, Y. et al., Proc. of the 1999 IEEE-IAS Meeting, (1999), 1130.
- (6) 林・ほか 2 名, 静電気学会誌, 22, 3 (1998), 145.
- (7) 江見・大谷, 環境中たばこ煙の粒子状、ガス状物質除去法に関する基礎的研究, 財団法人 喫煙科学研究財団, 7, (1996).
- (8) 山本・ほか 3 名, 機論, 66-646B (2000), 1501.
- (9) 吉田・ほか 4 名, 静電気学会誌, 13, 5 (1989), 425.
- (10) 水野・ほか 2 名, 平成 5 年度喫煙科学研究財団年報, 786, (1993).
- (11) Chang, J. S., Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control (Ed. by Penetrante, B.), Part A, Springer-Verlag, NATO ASI Series, 1-32 (1993).
- (12) Yamamoto, T., J. of Electrostatics, 42 (1997), 227.