吸着剤とプラズマ脱着を利用したVOC濃縮技術

大阪府立大学　環境保全学研究グループ

１．緒論

一般に、印刷工場や塗装工場などから排出される揮発性有機化合物（以下 VOC）は低濃度である。そのため、従来技術である燃焼処理を行う場合には助燃剤を用いなければならず、非効率的であり、経済的でない。このようなガスを効率よく処理するためには、濃縮により小容量高濃度化した後に処理する必要がある。

従来の濃縮方法としては吸着剤を用いて処理対象のガスを一旦吸着させ、その後、温風や圧力を低くすることによって吸着したガスを一気に脱着させることが行われており、脱着と同時に吸着剤の再生を行うことが可能である。しかしながら、温風を使った場合には吸着剤が加熱され脱着が開始するまでに時間がかかるといった問題があり、また圧力を低下させる場合にはポンプが必要となり、装置が大型化するといった問題があった。一方、大気圧非熱プラズマ[(1),(2)]を用いた場合では、常温、大気圧かつ低消費電力で脱着・再生が可能であるため、従来技術と比べてランニングコストが低く、処理装置を小さくすることができるなどの利点がある。

本稿では、初めにプラズマ脱着の原理及び従来の研究を紹介し、ついで著者らによって行われた、ハニカム形状の吸着剤と非熱プラズマを組み合わせたトルエン濃縮実験の結果を紹介する。

プラズマ脱着技術について

(1)　プラズマ脱着の原理

プラズマ脱着とは、図 1 に示すように吸着剤に吸着されているガスに対して、大気圧非熱プラズマによって発生した電子及びイオンやラジカルなどを高電界下で衝突させることにより、吸着されているガスにエネルギーを与え、吸着剤から脱着させるものであり、低エネルギーな技術である。また、吸着剤は脱着により再生され何度も使用できるため、経済的である。

(2)　従来の研究

これまでに、メチルエチルケトン（MEK）[(3)]、窒素酸化物（NOx）[(4), (5)]、水蒸気[(6)]に対してプラズマ脱着の研究が行われている。この中で著者らによって最初に行われたのは MEK に対する研究で、プラズマを用いた脱着及び吸着剤の再生にはじめて成功している。NOx に関しては、吸着剤ペレットを充てんしたバリアタイプパックドベッドリアクタを用いて、短時間で 2,500 ppm 以上に濃縮することに成功している。調湿を目的とした水蒸気脱着では、従来の熱脱着に比べてエネルギー効率に優れているという結果が得られてい

る。また、プラズマ脱着と窒素プラズマを組み合わせた NOx 還元処理に関する研究[7]や、VOC 吸着後に密閉状態にしてプラズマを発生させることにより、濃縮された VOC をプラズマによって効率よく分解する技術も報告されている[8]。このほか、プラズマと吸着剤、触媒を併用して連続的に VOC を処理する技術も研究されている[9],[10]。

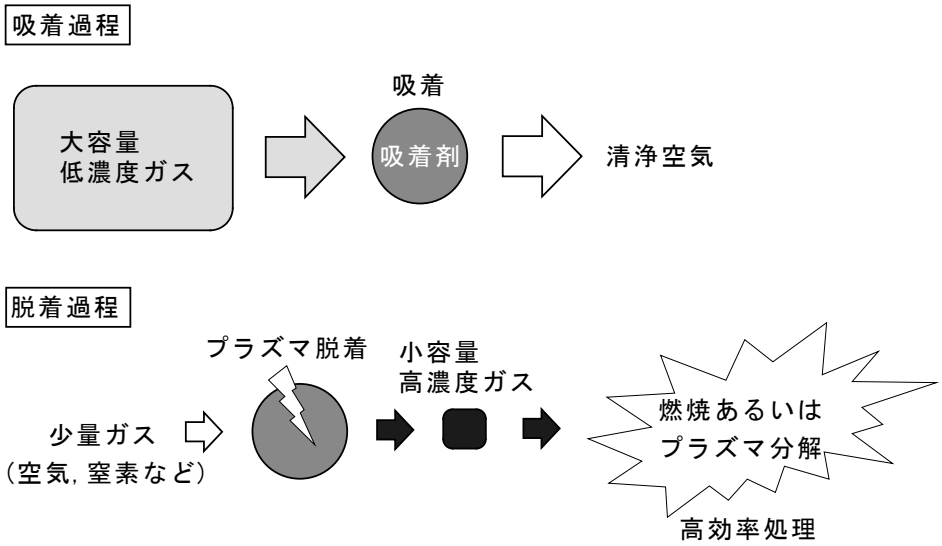

図１　吸着剤による吸着過程とプラズマ脱着過程

ハニカム吸着剤とプラズマ脱着を併用したトルエンの濃縮実験

VOC の中でも工業的によく使われているトルエンを処理対象として、ハニカム形状の吸着剤と非熱プラズマを組み合わせたトルエン濃縮実験を行ったので紹介する[11],[12]。

(1) 実験装置及び実験方法

プラズマリアクタの概略を図 2 に示す。このリアクタは径が 1.5 mm のステンレス放電線と電極として幅 60 mm の銅網が巻かれた内径 20 mm の円筒状の石英管から構成され、疎水性ゼオライトハニカム（直径 20 mm、高さ 60 mm、質量 5.2 g）は中心に放電線が貫通された状態でリアクタ内に充てんされている。図 3 にトルエンの吸着過程を示す。まず、標準ガス発生機（PD-1B-2　ガステック製）により所定の濃度と流量に調節したトルエンを吸着剤が充てんされたプラズマリアクタ内に流し込み吸着させた。その後、図 4 に示すように乾燥空気、あるいは窒素を流しながらリアクタにパルス高電圧を印加してプラズマを発生させ、吸着したトルエンを一気に脱着させた。脱着過程でのガスの流れは図に示すように吸着プロセスと同じ方向を順方向、その逆を逆方向とした。トルエンの濃度は、ガスクロマトグラフ（GC-14BPTF　島津製作所製）を用いて測定した。電源には IGBT パルス電源を使用し、その印加電圧と電流の波形をオシロスコープで測定し、そこから放電電力を求めた。

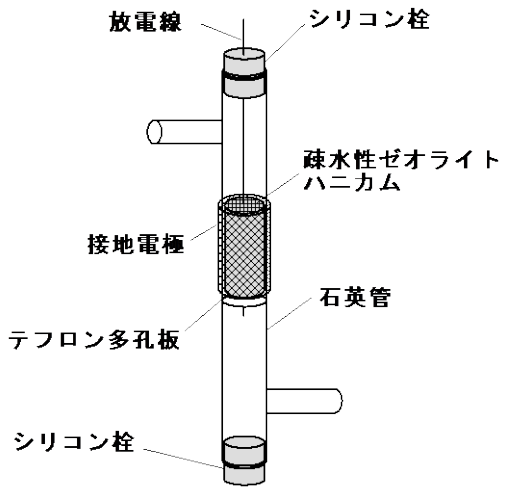

図２　ハニカム吸着剤充てんプラズマリアクタ

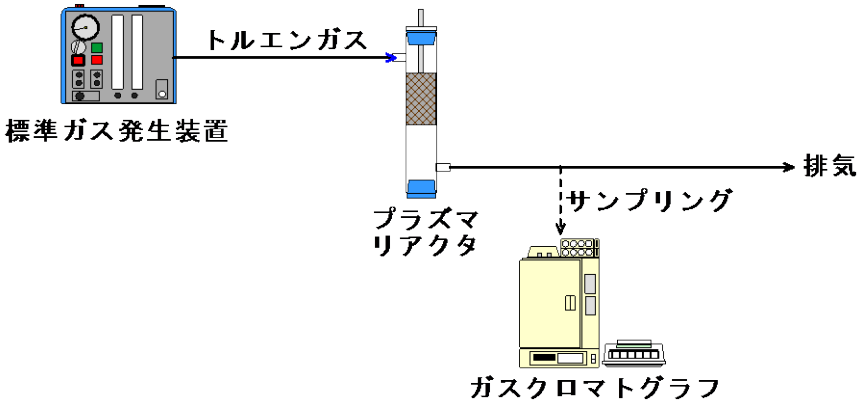

図３　疎水性ゼオライトを用いたトルエンガス吸着実験

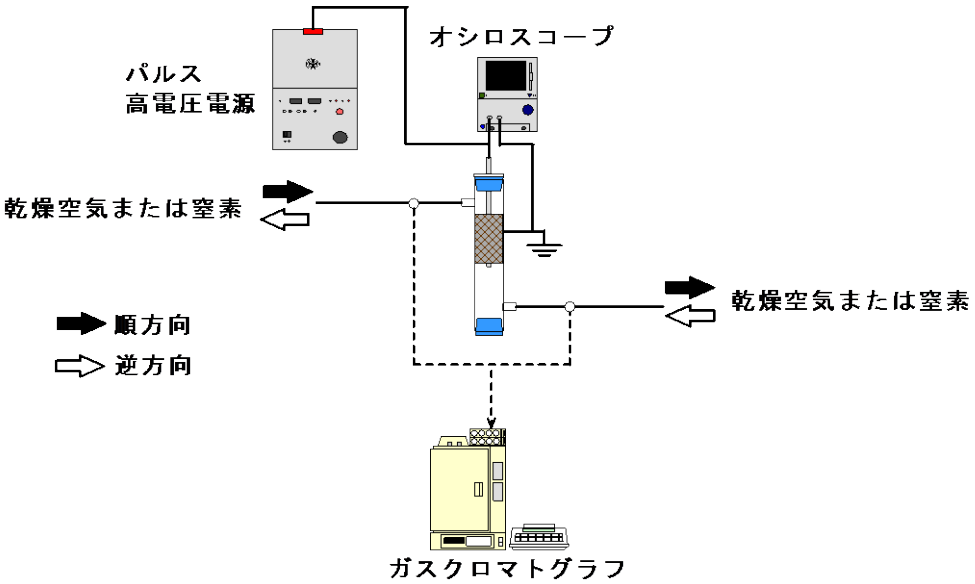

図４　プラズマ脱着実験

(2) 実験結果

まず、吸着過程として、トルエン濃度を約 30 ppm、流量を 2.0 L/min に設定し、60 分間トルエン吸着実験を行った。その結果を図 5 に示す。なお、このときの吸着剤領域での滞留時間は 0.57 s で SV 値は 6366 hr^{-1} である。図より 90%以上のトルエンが 60 分間にわたって吸着しつづけていることがわかる。また、60 分間の総吸着量は 13.4 mg（3.6 mL）であり、吸着剤質量（5.2 g）の 0.26%に相当する。

プラズマ脱着時において、乾燥空気、窒素を順方向から流入させる場合、及び乾燥空気、窒素を逆方向から流入させる場合の経過時間に対するトルエン脱着濃度を図 6 に示す。なお、流量は 1.0 L/min とし、プラズマは周波数 420 Hz、電圧約 35 kV、放電電力 20 W の条件で発生させ、10 分間リアクタに印加した。この図より、プラズマ脱着は順方向よりも、逆方向からガスを流入させたほうが効果的で、順方向の場合の約 1/2 の時間でトルエン脱着濃度を最大 1000 ppm にまで増大させ、短時間で効率よく脱着が可能なことがわかる。さらに脱着時間を 5 分と考えた場合、処理ガス量を 1/24 まで削減することができた。

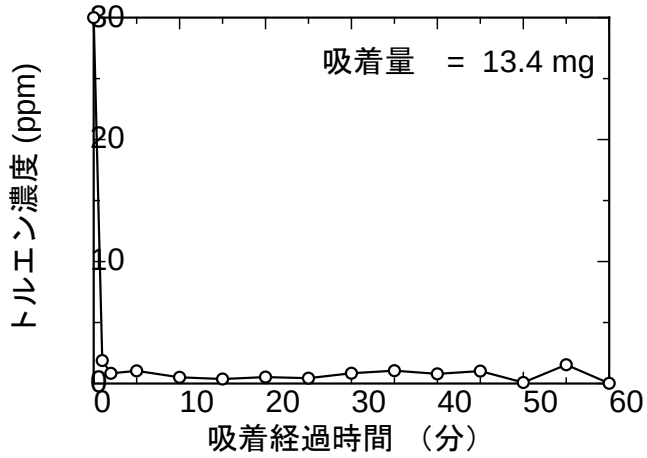

図５　吸着経過時間に対するリアクタ下流のトルエン濃度

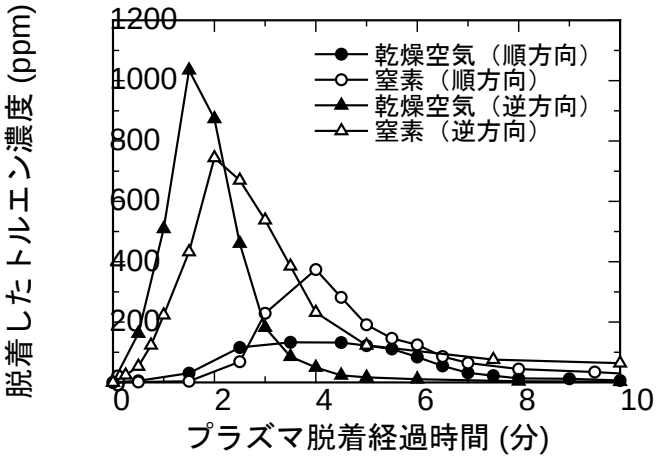

図６　経過時間に対する脱着したトルエン濃度

それぞれの場合について、トルエンの吸着量、脱着量、脱着率（脱着量/吸着量×100）をまとめた結果を表 1 に示す。表より、乾燥空気を用いた場合、窒素を用いた場合、ともに逆方向からガスを流入させたほうが脱着量が多く、乾燥空気の場合には順方向の約 3 倍、窒素の場合には順方向の約 2 倍となっている。順方向よりも逆方向からガスを流入させるほうが脱着量が多いのは、順方向にガスを流入させる場合、脱着したガスが吸着剤内を通過する際に再吸着が起こり、吸着剤領域から容易に抜け出せないためである。また、窒素を用いた場合に比べ、乾燥空気を用いた場合に順方向と逆方向の脱着量の違いが大きいのは、トルエンは窒素雰囲気よりも空気雰囲気でプラズマによって分解されやすいため、吸着剤領域中でプラズマに長時間さらされることにより分解が促進されていると考えられる。

表 1　トルエンの吸着量、脱着量、脱着率

流れ方向	使用ガス	吸着量 (mg)	脱着量 (mg)	脱着率 (%)
順	乾燥空気	13.4	2.3	17
	窒素	13.4	4.2	32
逆	乾燥空気	13.4	6.5	49
	窒素	13.4	8.4	63

次に、さらなるトルエンの高濃度化および脱着率の向上を目的として、脱着過程において、図 7 に示すような実験装置を用いて乾燥空気を流しながらリアクタにパルス高電圧を印加してプラズマを発生させ 4 分間脱着させる方法と、はじめの 1 分間はガスを流さない状態でプラズマを発生させ、その後ガスを流しながら 3 分間プラズマ脱着させる方法（密閉脱着）の 2 通りの実験を行い、比較を行った。また、プラズマ脱着時にトルエンの一部が分解され、生成される CO、CO_2 及びメタン換算された THC（全炭化水素）の測定を行い、トルエン脱着量とともにこれらのガス生成を考慮した吸着剤の再生率（=(CO+CO_2+THC)/(トルエン吸着量×7)×100）を求めた。密閉の有無によるトルエン脱着実験の結果を表 2 に示す。この表より、密閉脱着を行ったほうが、密閉脱着を行わない場合に比べ総ガス量を少なくしつつ、トルエン濃度、脱着量、脱着率および吸着剤の再生率を向上できることがわかった。

最後に、吸着とプラズマ脱着の繰り返し試験を行い、耐久性を調べた。経過時間に対するトルエン吸脱着の様子を図 8 に、繰り返し回数と脱着率及び再生率の関係を図 9 に示す。なお、脱着にははじめの 1 分間はガスを流さない状態でプラズマを発生させ、その後ガスを流しながら 2 分間脱着させる方法を用いた。図より吸着過程では 30 ppm のトルエンを完全に吸着しており、プラズマ脱着によって吸着性能が再生されていることがわかる。ま

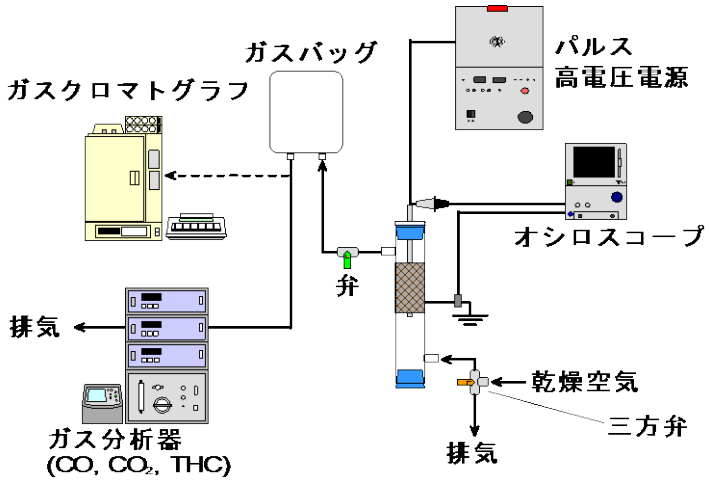

図７　密閉処理によるプラズマ脱着

表２　密閉の有無によるトルエン脱着実験の結果の比較

	密閉あり	密閉なし
総ガス体積 (L)	3	4
トルエン濃度 (ppm)	640	439
トルエン (mL)	1.92	1.76
CO (mL)	1.81	2.16
CO_2 (mL)	4.32	3.58
THC (mL)	14.6	14.0
脱着率 (%)	53.3	48.9
再生率 (%)	82.3	78.3

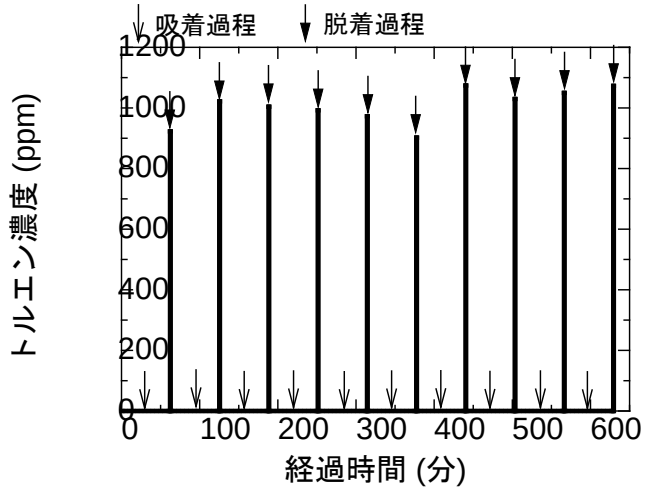

図８　経過時間に対するトルエンの吸脱着の様子

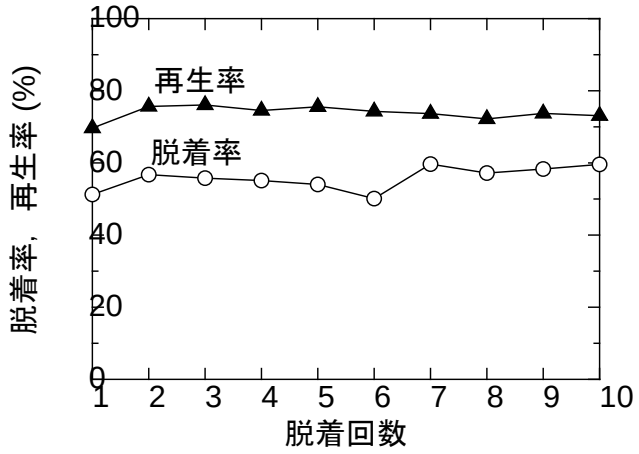

図９　脱着回数に対するトルエンの脱着率及び吸着剤の再生率

た、脱着過程では多少ばらつきはあるが、1,000 ppm 以上にまでトルエンを高濃度化している。この結果から、トルエンガスの容量を 1/60、濃度を 30 倍以上に濃縮でき、脱着率及び再生率も回数を重ねてもほとんど性能が変化しないことが確認できた。

(3) 実用化に向けて

本技術を実用化するためには処理装置のスケールアップが必要である。そのためには、図 10 に示すような、回転ハニカム吸着剤ローターの一部にプラズマ発生装置を取り付け、回転により吸着部と脱着部が分けられるような装置が考えられる。この装置を用いることで、吸着・脱着を連続して行うことができ、実際の処理システムへ適用することが可能になると考える。

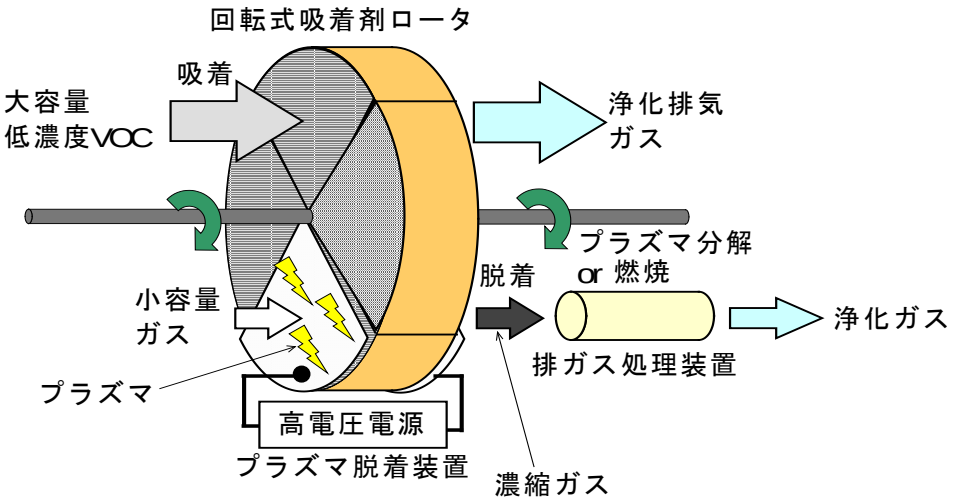

図１０　プラズマ脱着 VOC 処理システム

おわりに

プラズマ脱着に関する基本的原理及び従来の研究を紹介し、また、ハニカム形状の吸着剤と非熱プラズマを組み合わせたトルエン濃縮実験の結果を紹介した。今後もプラズマ脱着の実用化に向けた研究を行っていく予定である。

参考文献

(1) 山本俊昭：プラズマが解決する環境問題とは？，日本機械学会誌，102-973，pp.738-739, 1999.

(2) T. Yamamoto and M. Okubo : Nonthermal Plasma for Environmental Technology, Advanced Physicochemical Treatment Technologies, Handbook of Environmental Engineering, 5, edited by L. K. Wang et al., Humana Press, Inc., Totowa, NJ, USA (2006) (印刷中).

(3) T. Yamamoto and C.L. Yang : Plasma Desorption and Decomposition, Proc. of the IEEE-IAS Annual Meeting, pp. 1877-1883, 1998.

(4) 山本俊昭・大久保雅章・藤本真徳：非平衡プラズマを用いた NO の脱着・再生に関する研究，静電気学会誌，24-3，pp.161-162，2000.

(5) M. Okubo, G. Tanioka, T. Kuroki and T. Yamamoto : NOx Concentration Using Adsorption and Nonthermal Plasma Desorption, IEEE Transactions on Industry Applications, 38-5, pp.1196-1203, 2002.

(6) T. Yamamoto, G. Tanioka, M. Okubo and T. Kuroki : Water Vapor Desorption and Adsorbent Regeneration Using Nonthermal Plasma, Proc. of IEEE-IAS Annual Meeting (CD-ROM), 2004.

(7) M. Okubo, M. Inoue, T. Kuroki and T. Yamamoto : NOx Reduction Aftertreatment System Using Nitrogen Nonthermal Plasma Desorption, IEEE Transactions on Industry Applications, 41-4, pp.891-899, 2005.

(8) 葛本昌樹，太田幸治，廣辻淳二，中谷　元：低濃度 VOC 処理技術，三菱電機技報，79-5，pp.357-360，2005.

(9) 岡野浩志：VOC 吸着プラズマ分解装置，クリーンテクノロジー，16-5，pp.43-45，2006.

(10) A. Ogata A, H. Einaga, H. Kabashima, S. Futamura, S. Kushiyama and H.H. Kim. : Effective Combination of Nonthermal Plasma and Catalysts for Decomposition of Benzene in Air, Applied Catalysis B-Environmental, 46-1 pp.87-95, 2003.

(11) T. Kuroki, T. Fujioka, M. Okubo and T. Yamamoto : Toluene Concentration Using Honeycomb Nonthermal Plasma Desorption, Thin Solid Films, 2006 (in press).

(12) T. Kuroki, T. Fujioka, R. Kawabata, M. Okubo and T. Yamamoto : Toluene Concentration and Adsorbent Regeneration Using Nonthermal Plasma - Methods of Plasma Desorption-, Proc.

of the ESA/IEEE-IAS/IEJ/SFE Joint Conference on Electrostatics 2006, 2, pp.939-950, 2006.