

大気圧低温プラズマ複合プロセスを利用した大気・水環境保全技術

大久保雅章

大阪府立大学

(原稿受付：2007年10月11日 / 原稿受理：2007年12月19日)

化石燃料エネルギー機器の効率向上に伴い、排ガス温度は低下の一途をたどり、原料貴金属の価格高騰とも相まって触媒法による排ガス浄化は限界に近づいている。そのため、大気圧低温プラズマを排ガスに印加して、低温かつ無触媒または少量の触媒でNO_xや微粒子の浄化を行う試みは必然的であり、研究が活発化してきている。しかし排ガス浄化にプラズマを単独で使用する事は、大量の電力を要し燃焼機器への適用は難しいことが判明しており、他の技術を組み合わせた複合処理が必要となる。本稿では著者らが提案するプラズマ複合排ガス浄化技術に関する最近の成果を、他機関の研究報告を交えながら紹介する。ラジカル注入と低酸素プラズマを用いたディーゼル排ガス処理、低コストボイラ排ガス処理、排ガス処理バリア放電の数値解析、半導体製造装置排ガス処理、水中パルスプラズマによる水浄化処理などの成果を紹介する。

Keywords:

Nonthermal plasma, corona discharge, pulse discharge, diesel engine, catalyst, exhaust gas, NO_x, particulate matter, water treatment

1. はじめに

近年の地球環境改善や温暖化問題解決の要請を受けて、ディーゼルエンジン、燃焼機器などの化石燃料システムの排ガス浄化 (NO_x および PM, particulate matter), CO₂ や PFC (Perfluorocarbon) を初めとする温室効果ガスの処理、廃水における有害物の排出抑制・後処理などの要望がますます高まっている。特に化石燃料システムの排ガス浄化においては、機器の燃費向上、排熱回収、CO₂ の排出量低減策あるいは都市での自動車の渋滞等に伴って、排ガス温度は低下の一途をたどり、100℃ 前後になることも少なくない。そのため従来、高温領域で排ガスの浄化に利用されてきた触媒が低温で能力を失い、単独使用が近未来には困難となると予想される。そこで何らかの形で排ガス自身の活性を向上させる必要があるが、バーナや電気ヒータなどにより排ガス温度を上昇させることは折角向上した燃費の悪化につながり無意味である。そこで化学反応に主に寄与する電子温度のみが通常 1 万 K 以上と高い、大気圧低温プラズマ (大気圧、高温電子温度で低温ガス温度のプラズマ, Nonthermal Plasma という。以下では NTP と略す場合もある。)[1] を印加し、活性を向上させるという発想は必然のものである。

特に電極間に立ち上がり 100 ns 以下、パルス幅数 100 ns, 振幅 10~100 kV 程度、周波数 1 kHz 程度の直流パルス高電圧を印加して大気圧で形成される、パルスコロナ放電による NTP は、排ガスの温度を上昇させず電子温度のみを上昇させるため、省エネルギーで形成でき、常温で化学反応活性化を行えるため有効である。

一方、触媒成分として一般的な白金、金、銀などを代表とする貴金属は、大気環境改善触媒や燃料電池向けの需要から近年価格が急上昇しており、しかも産出が特定国に偏っている。また白金を例にとると、これまでに産出された総量は約 4,000 トンと地球埋蔵量も多いとは言えず、今後は排ガス浄化に大量に使用することが難しくなる。よって触媒を使用しない排ガス浄化技術が求められている。しかしながら、これまでのプラズマ排ガス処理の研究から、数百 ppm を被処理成分とする希薄で大流量の排ガスに、触媒との併用を行わずに低温大気圧プラズマを印加するのみでは、実用的なエネルギー効率 SED (Specific energy density = プラズマエネルギー (Wh) / 処理排ガス体積流量 (m³)) の達成は不可能であることが判明している。一般にプラズマ環境改善の研究を評価するとき、この SED の値を計算してみれば、その技術に実用性があるか否かは判断できる。大まかな目安としてディーゼルエンジン発電機・自動車などを例にとると、SED = 1 Wh/m³ = 3.6 J/L が燃焼器 (エンジン) 出力のおよそ 1% に相当する。研究報告によっては SED = 100 Wh/m³ = 360 J/L 以上の電力を必要とし、エンジンの出力を超過しており、実用性がまったくないものも多く見られる。すなわち、排ガス浄化にプラズマを単独で使用する事は、燃費が重視される化石燃料燃焼機器への適用は難しいことがわかっており、新発想が求められている。

以上の背景の下、近年、著者らが提案するプラズマ複合排ガス浄化技術[2-14]は、プラズマを単独で用いるのではなく、吸着剤濃縮や薬液と複合してNO_x浄化に用いる方法

で、触媒法の問題点を回避し、プラズマエネルギーを格段に低減することができる新しい処理技術である。(吸着剤併用)乾式システム[8,9]、(薬液併用)湿式システム[10-14]の二種類の方式を提案しており、ディーゼル車、船舶ディーゼルエンジン、ディーゼル発電機、小型ボイラを対象にした革新的な地球環境保全システムを提供することが期待でき、産業界からも注目を集めている[15-18]。

このようなNTP処理の有望な環境応用の一つは、ディーゼルエンジン排ガスの浄化、特に低温条件での粒子状汚染物質(PM)の燃焼除去である[4-7]。このプロセスは著者らにより発明されたが、NTPによって酸化されたNO₂および活性種(O, O₂^{*}, O₃, OHなど)により、低温(<300℃)でディーゼルエンジンの微粒子フィルタ(Diesel Particulate Filter, DPF)により捕集されたカーボンPMを燃焼除去する。近年のPM除去に対する有力技術のひとつになりつつある。

しかし、電子温度、電子数密度、オゾン生成のような化学反応に関連するプラズマ・パラメータは、計測によって求めることが容易ではない。環境改善プラズマリアクタを適切に設計するために、これらのパラメータの値を正確に知ることが非常に重要である。NTP特性を理解するための数値シミュレーションによるアプローチが報告されているが、ほとんどが理想的な条件下での結果にとどまり、パルスコロナ放電のシミュレーション、リアクタの設計に役立った例や実験との比較など、現実的な解析を行っている研究はほとんど見当たらない状況である。著者は元々大気圧非平衡プラズマMHD(Magnetohydrodynamics, 電磁流体力学)発電の数値シミュレーション[19]を得意とした事情もあり、環境保全プラズマに対しても我々は現実の機器設計に役立つツール開発を目標に、汎用ツールの開発を開始した[20]。

以上の背景の下、本稿では、著者の所属する大阪府立大学、大学院工学研究科、環境保全学研究室で実施された非平衡プラズマ流を応用した環境保全技術に関する研究のうち近年の成果を他研究機関の成果を交えながら紹介する。具体的には

- (1) ディーゼルエンジン排ガス処理(微粒子およびNO_x処理)
- (2) ボイラ排ガス処理(NO_x処理)
- (3) 排ガス処理バリア放電の数値シミュレーション
- (4) 半導体製造装置排ガス処理
- (5) 水中パルスプラズマによる水浄化処理

を解説する。その他の成果については研究室ホームページ <http://www.mokubo.com/> や著書[21, 22]を参照いただきたい。

2. ディーゼルエンジン排ガス処理

ディーゼルエンジンは低コストで熱効率がが高く、低燃費であることから、CO₂排出量が少なく地球環境保全からも優位性は広く認識されている。欧州でのディーゼル車は40%に達したとの報告もあり、ルマン24時間レースでも欧州ディーゼル車が参加するなど世界的に市場の拡大は必然で

ある。一方、ディーゼルエンジンの排ガス浄化規制は、近年、急速に厳しくなり、特に排ガスに含まれるすすや黒煙などの粒子状物質(Particulate Matter, PM)、および、NO_xに関して効果的な後処理技術が必要とされている。

PMの浄化装置としてはセラミック製あるいは金属製のDPF(Diesel Particulate Filter)[23]が広く採用され、DPFに捕集されたPM除去には、酸化触媒による低温燃焼再生(CRT, Continuous Regeneration Trap)[24, 25]や高温燃焼が主流である。しかし、触媒活性のため排ガス温度は300℃以上、ヒータや燃料を付加するPM燃焼には600℃以上必要とし、DPFの破損や追加エネルギーのペナルティの問題がある。そこで非熱プラズマ応用の有望な技術として、低温(250℃以下)PM燃焼あるいはDPFのプラズマ再生の研究が盛んに行われている[4-7, 26-34]。

NO_x除去に関しては、尿素水溶液を触媒に吹き込むSCR(Selective Catalytic Reduction)が特に欧州で主流になりつつあるが、日本の道路事情から排ガス温度は200℃以下となり、触媒活性が効率よく作動する300℃以上の温度が得られない問題がある。また、アンモニアおよびアンモニアエアロゾルのリークや有害性、貴金属触媒の枯渇、尿素スタンド設置、SCR重金属触媒の有害性など種々の問題点がある。

以上の考え方に沿った触媒とプラズマを複合させて排ガスを浄化する研究[35-50]はディーゼルエンジン排気浄化に関してアメリカ自動車技術会(SAE)を中心に実験室レベルまたはベンチスケールのもが多く報告されている。またプラズマと油滴注入を併用する方法[51, 52](トラックを用いたデモンストレーションが行われている)、100kVAディーゼル発電機に対する無声放電プラズマ排ガス処理システム[53]などの報告があるが、実用化は達成されていない。

ここではこれらの問題を解決すべく、我々の考案したNTPによるラジカル注入と窒素プラズマによるPM・NO_xの無触媒後処理システムについて説明し、実際のディーゼルエンジン車に搭載する排ガス処理システムについて解説する。なお、ディーゼルや燃焼器の排ガスプラズマ浄化の文献をさらにリスト[54-68]しておく。

2.1 PM浄化

従来のPM処理技術としては、600℃以上の熱によるPM燃焼、また、触媒によりNOをNO₂とし、300℃以上で燃焼させる方法がある。我々のアプローチは、針-バリア平板リアクタでパルス放電を発生させ、排ガスの1/10程度の常温空気をプラズマ励起させラジカルを生成し、高温排ガス中にラジカルを注入して、効率よくNOをNO₂に酸化し、NO₂により低温(>200℃)でDPFに捕集されたPMを燃焼させる方法で、実験室レベルでその有効性を確認した。さらに、DPFハニカム中で発生させたプラズマを利用する方法ではさらに低温で燃焼再生することも確認した[7]。

実験では、NO=320 ppm, NO_x=330 ppm(相対湿度=10%, 20℃), 流量=10.0 L/min(主流=9.0 L/min, ラジカル注入=1.0 L/min)とし、ピーク電圧=35 kV, パルス周波数=840 Hz, 投入電力=13.0 Wの条件で、図1に示すよう

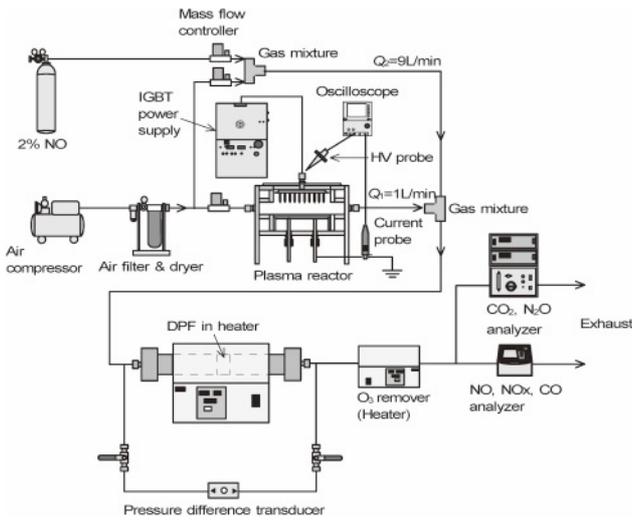


図1 ラジカル注入法による低温(300℃)でのディーゼルスoot燃焼(DPF再生)の実験装置概略図。

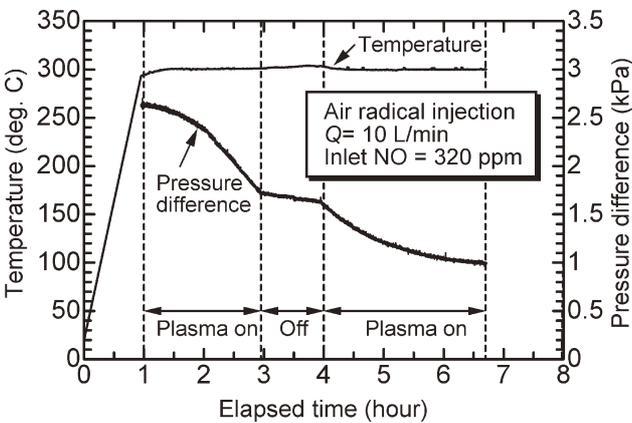


図2 圧力差の時間変化(NTPをonにした場合とoffにした場合)。

な装置レイアウトで、高圧パルスを印加することにより、 $NO=30$ ppm, $NO_x=322$ ppmに酸化させ、 $C+2NO_2 \rightarrow CO_2+2NO$, $C+NO_2 \rightarrow CO+NO$ の反応でPM燃焼を行い、DPF再生を行った。

図2に圧力損失の経時変化を示す。プラズマ印加とともに、圧力損失が減少(PM燃焼)している様子がわかる。図3は各種ガスの濃度経時変化を示す。プラズマ印加により、約60%の NO_2 はNOに還元され、同時に CO_2 やCOの濃度が上昇することがわかる。オゾン濃度はDPF出口ではゼロとなる。図4にセラミック製DPFに(a)PM初期付着状態(180 mg), (b)4.6時間後の付着状態(5 mg)を示し、97%のPM除去が行われた。

次に、実ガス実験を行うため、図5に示すように小型ディーゼル発電機(クボタ製, J106-STD, 2気筒, 排気量479 cc, 3000 rpm, 定格負荷5.5 kW)の排気管に(株)オーデン製金属DPF(図6)を設置し、PMを捕集する。上流に沿面放電式オゾナイザ(消費電力380 W)により発生したオゾンを入力し、酸素系ラジカルや NO_2 によりPMを燃焼させた。実験条件は流量 $Q=43$ m³/h, 単位流量あたりプラズマエネルギー(Specific Energy Density, SED)=9 Wh/m³, 温度=200~240℃, オゾン O_3 注入流量 $Q=0.6$ Nm³/h, 濃

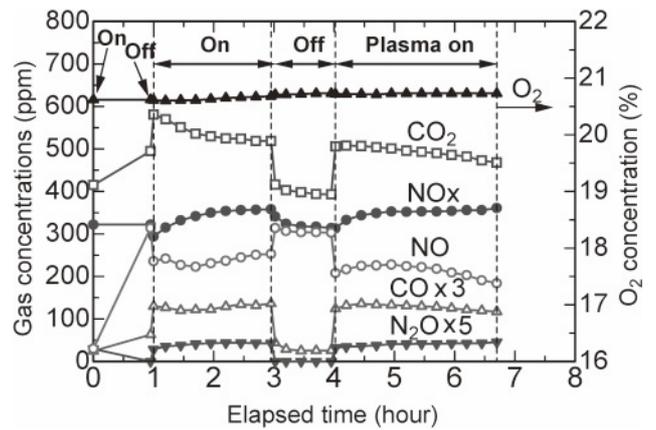


図3 DPF再生中のガス成分の濃度。

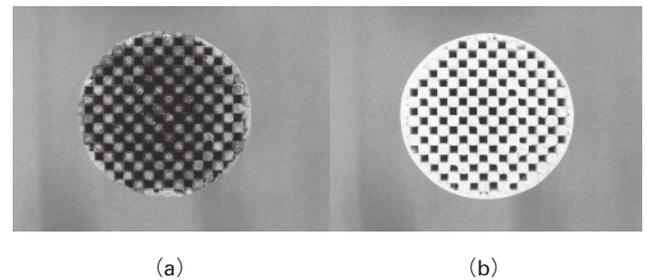


図4 DPF再生前後の写真(カーボンPM 97%が除去された)。(a)再生前(経過時間=0), (b)再生後(経過時間=4.6 h)

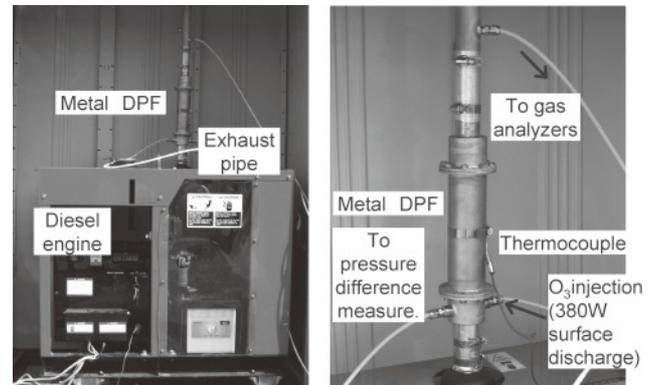


図5 間接プラズマDPF再生の装置(ディーゼルエンジンを用いた試験)。

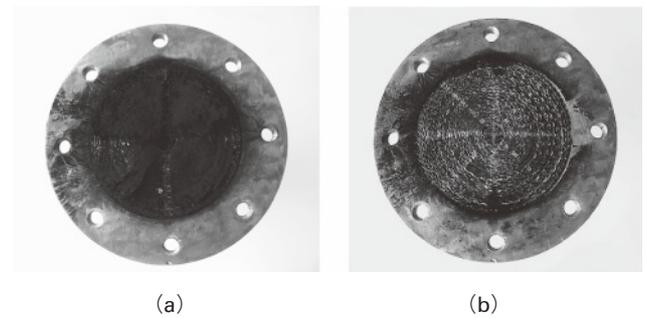


図6 DPF断面におけるPMの燃焼状態。(a)初期にPMを約二時間堆積した状態, (b)45分間プラズマ再生を行った状態。

度=2.1%とした。図6に実験前後の45分間でのDPF断面におけるPMの燃焼状態を示す。明らかに低温でPMが連

統的に燃焼除去されており、45分で1.87 gのPMを除去できた。これは100% (=5.5 kW) 負荷で140分の捕集量に相当し、エンジンを運転しながらの除去(連続再生)が可能である。120/45=2.7倍速い速度で再生できたことから、実験は行っていないものの、同じ初期PM堆積量の条件では電力を1/2.7に低下させ、オゾン量を少なくし、 $SED=8.8/2.7 \text{ Wh/m}^3=3.3 \text{ Wh/m}^3$ 程度でも連続再生は可能であると考えられる。この場合にはエンジンパワー(5.5 kW)の2.5%程度の消費電力になる。

なお、プラズマON時に確かに圧力損失が減少し、PM燃焼(再生)が可能であることを確認している。また、プラズマにより酸化された NO_2 はほとんどNOに還元されている。なお、すす燃焼による CO_2 の増加はおよそ100 ppm程度と僅かであり、ディーゼルエンジンの低 CO_2 排出の優位性を覆す程のものではない。

2.2 NOx 浄化[8, 9]

図7に石英製バリアタイププラズマリアクタを示す。リアクタは内径20 mm, 外径25 mm, 有効長260 mmに銅メッシュで覆われている。中心の放電線は直径2 mmで、IGBTパルス(株増田研究所, PPCP Pulsar SMC-30/1000, 500 W)により、立ち上がり時間200 ns, パルス幅=300 ns, 周波数420 Hzのパルスを生じた。NO吸着剤はリアクタ上部6 cmに直径2 mmのポア径1 nmのモレキュラシーブペレット(Merck KGaA Co., MS-13X)を入れ使用した。

図8にNO濃度500 ppm, 流量=2.0 L/minで15分間吸着, 脱着には流量1.0 L/min, 5分間窒素プラズマ脱着再生(36 kV, 420 Hz, 電力10.6 W)の結果を示す。脱着はほとんどがNOとして脱離する。実験終了後のリアクタ表面温度は50°Cとなることから、温度による脱離現象も考えられるが、ほとんどが物理吸着したNOの吸着剤表面(10 nm

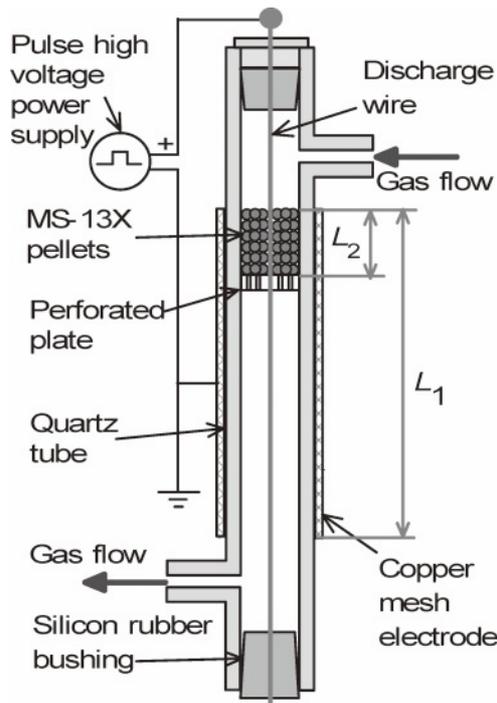


図7 NOx吸着と窒素プラズマ還元のためのバリア式充てん層プラズマリアクタ。

程度)での電子による衝突脱離, イオンによる静電気脱離と考えられる。このように、NO脱離量は吸着・脱着の繰り返しにより2,500 ppm以上に増加する。実ガスを使った実験でも同様な現象を確認でき、その結果を図9に示す。

次に、排ガス酸素量をパラメータとしてリアクタ下部(下流)のプラズマ部により、脱離したNOの還元される結果を図10に示す。酸素量が3%以下の場合、ほとんどがNラジカルにより還元できることを示している。ところが、酸素量が4%以上になると、OやOHラジカル、 O_3 による NO_2 への酸化反応が主反応となってくる。窒素プラズマによる最大NO還元量は投入エネルギーにより決定され、単位流量あたりのエネルギー(SED)が 270 Wh/m^3 で2,500 ppmのNOが還元できる。また、NO濃度が低い場合は、低いエネルギーで還元できる(図11)。また図7に示すリアクタを用いて250 ppmのNOを吸着・脱着濃縮することによりほぼ完全にNOを還元できることを図12に示す。

2.3 実機ディーゼルエンジン排ガス浄化

一般にディーゼルエンジンの排気ガス中には、2~10%程度の体積濃度の酸素が含まれている。このようなガスを

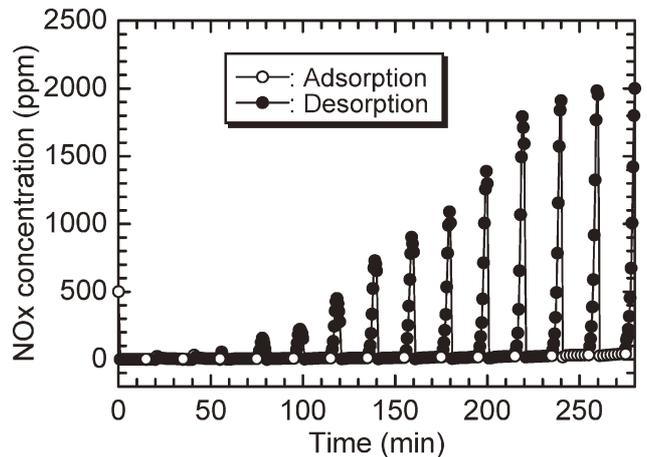


図8 吸着および窒素ガスプラズマ脱着の反復。(吸着: $\text{NO}=500 \text{ ppm}$, $Q=2.0 \text{ L/min}$, $\Delta t_a=15 \text{ min}$, 脱着: 窒素プラズマ, $Q=1.0 \text{ L/min}$, $\Delta t_d=5 \text{ min}$, $f=420 \text{ Hz}$, $V_{\text{peak}}=36 \text{ kV}$, $P=10.6 \text{ W}$)

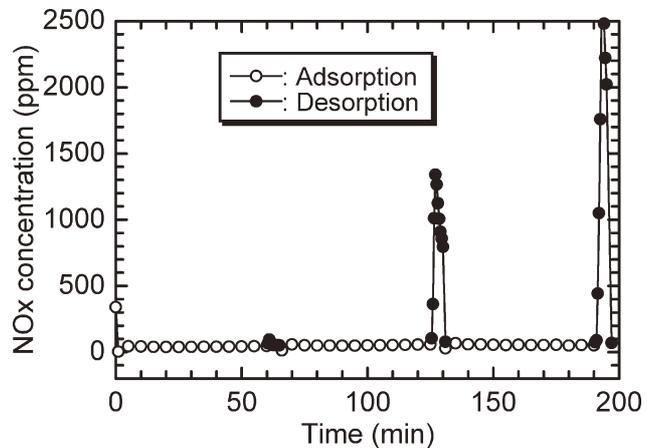


図9 ディーゼルエンジン排気ガスのためのNOx吸着および窒素プラズマ脱着。(吸着: $\text{NO}=290 \text{ ppm}$, $\text{NOx}=340 \text{ ppm}$, $Q=2.0 \text{ L/min}$, $\Delta t_a=60 \text{ min}$, 脱着: 窒素プラズマ, $Q=1.0 \text{ L/min}$, $\Delta t_d=5 \text{ min}$, $f=420 \text{ Hz}$, $V_{\text{peak}}=36 \text{ kV}$, $P=10.6 \text{ W}$)

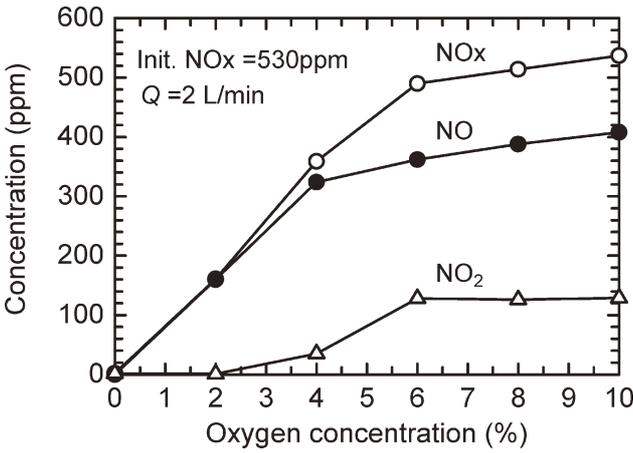


図10 プラズマ NOx 還元に対する酸素濃度の影響。(Q=2.0 L/min, f=420 Hz, V_{peak}=30 kV, P=26 W [O₂=0~4%], P=16 W [O₂=6~10%])

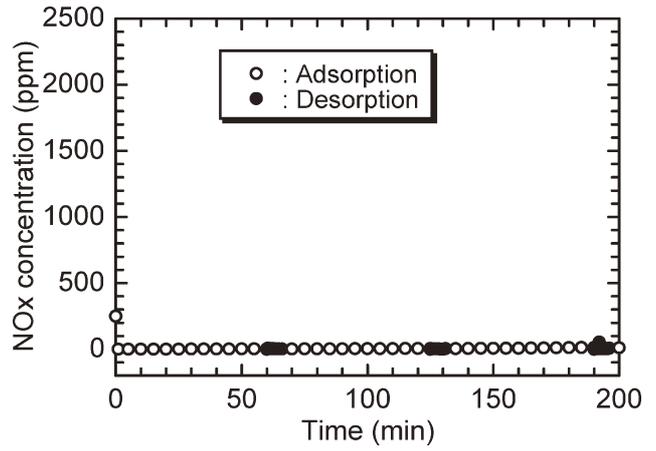


図12 ディーゼルエンジン排気ガスのためのNOx吸着および窒素プラズマ脱着および還元。
(吸着: NO=250 ppm, Q=2.0 L/min, and Δt_a=60 min, 脱着: 窒素プラズマ, Q=1.0 L/min, Δt_d=5 min, f=420 Hz, V_{peak}=32 kV, P=34.7 W)

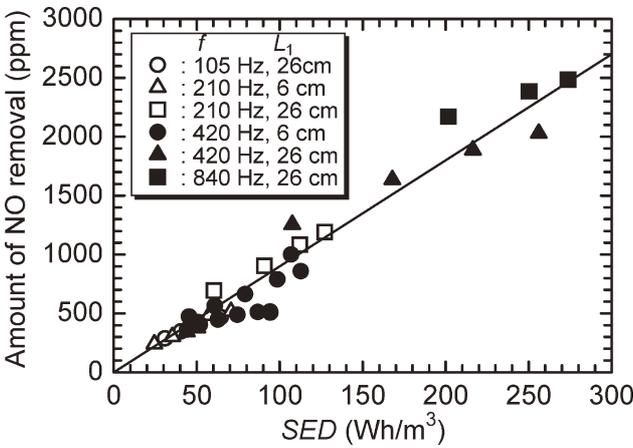


図11 窒素プラズマ還元における SED と NO 還元量の関係。

プラズマリアクタに流し、プラズマを印加するだけでは燃焼ガス中に含まれる NO が NO₂ へ酸化されるだけで、NO_x 自体はほとんど減少せず、公害の処理にはならない。そこでエンジンの運転モード(燃料噴射モード)を切り替え、酸素リッチな状態では NO_x を含む排ガスをプラズマなしで一度吸着させ、その後、酸素量が少なく HC, CO の多い状態へエンジン運転モードを切り替え、プラズマを印加して NO_x を脱着、N ラジカルで還元させる [2, 69, 70]。また、運転モードを切り替えない場合、膜技術で空気を 99% 以上の窒素に変換する方法がある。いずれの方法でも、理論窒素量は排ガスの 1/1,000 程度 (3 mL/min) しか必要とせず、リアクタの大幅な小型化を可能とすることができる。

以上の原理を元に、実機ディーゼルエンジン排ガス浄化の NO_x 還元実験を行った。実験は図13に示す A, B, 2種類の吸着塔(ゼオライトと吸湿剤を直列に配置)と沿面放電式プラズマリアクタを使用して行われた(試作第1号機) [71]。図14に実験結果を示す。吸着時間60分、排ガス流量 90 L/min, 脱着時間45分、窒素ガス流量 6.5 L/minのプロセスを 5 回繰り返し、2 回目と 4 回目のプロセスでプラズマリアクタを作動させた(消費電力は 120 W)。Type B の吸着塔がより高性能を示している。70% 以上の浄化が得ら

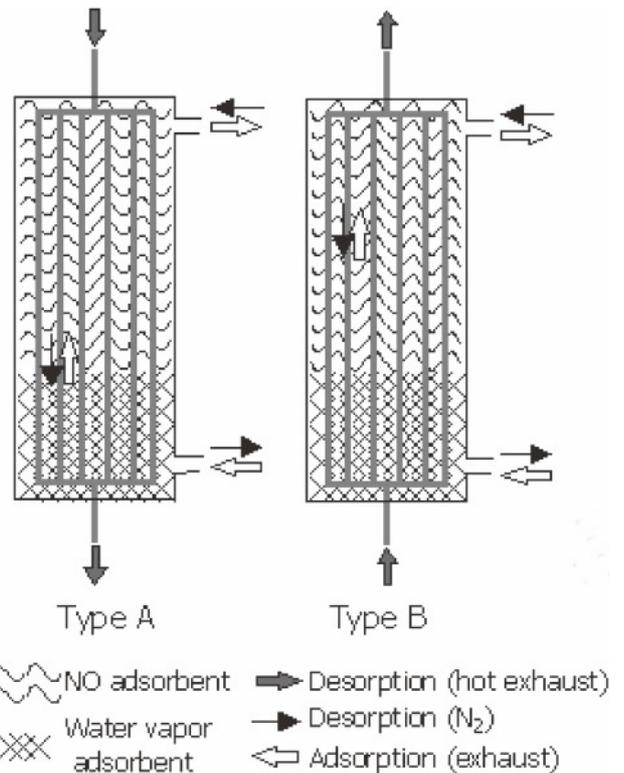


図13 NOx吸着および窒素プラズマ脱着および還元システムにおける2種類の吸着剤配置。(Type A: 順方向流, Type B: 逆方向流)

れ、プラズマ単独でのエネルギー効率は 20 g (NO₂)/kWh を記録した。

2.4 規制との関係

図15に近年のディーゼル自動車国内規制の推移をトラックなど重量車 3.5 トン超に対して示す [72]。縦軸が NO_x (NO₂ 換算量) の排出規制値、横軸が PM の排出規制値であり、JE05 と呼ばれるモード試験サイクルを実施した際のエンジンの出力あたりの排出質量 g/kWh 単位で表されている。我々の開発は世界で最も厳しい 2009 年規制 (ポスト新長期規制と呼ばれる。PM=0.01 g/kWh, NO_x=0.7 g (NO₂)

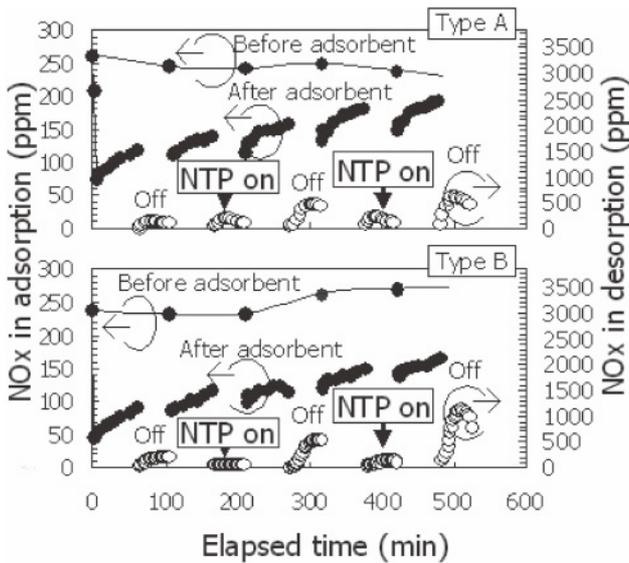


図14 NOx連続浄化試験の実施例。(試作第1号機, 排ガス流量: 90 L/min, N2: 6.5 L/min, エンジン負荷: 1 kW, 熱脱着排ガス温度: 160°C, 吸着時間: 60 min, 脱着時間: 45 min)

/kWh)のクリアを第一目標としており,これが自動車で実現できれば,現状のガソリン車並みのクリーンな自動車となり,ハイブリッド車に匹敵する低コスト車が実現する。

ここで以上の試験結果を基に,本プラズマシステムを現行の2005年規制(新長期規制と呼ばれる)対応のエンジンに接続した場合,2009年規制をクリアするための必要エネルギーを図15を基に概算してみる。本PM 燃焼連続除去法の効率を電力量に対するPM 処理質量に換算すると6.6 g/kWhとなる。2009年ポスト新長期規制においてPM 規制は0.01 g/kWhであるが,2005年新長期規制値0.027 g/kWhから63%削減でこの目標を達成可能である。この場合0.027-0.01=0.017 g/kWhのPMを削減する必要があり,プラズマに必要な電力はエンジン出力の0.017/6.6/0.90×100=0.29%となる(自動車の発電機の効率を90%と仮定する)。この割合はかなり小さく実用レベルの電力値であると言える。

本NOx除去法の効率を電力量に対するNO₂処理質量に換算すると20 g(NO₂)/kWhとなる。2009年ポスト新長期規制のNOx規制は0.7 g(NO₂)/kWhであるが,2005年新長期規制値2.0 g(NO₂)/kWhから65%削減でこの目標を達成可能である。この場合2.0-0.7=1.3 g(NO₂)/kWhのNOxを削減する必要があり,プラズマに必要な電力はエンジン出力の1.3/20/0.90×100=7.2%となる(自動車の発電機の効率を90%と仮定する)。実用レベルの電力値(3%以下)とするためには更に運転の最適化やプラズマリアクタの最適化や複合化が必要である。ただし,最近行っている試作2号機による試験では,100 g(NO₂)/kWhを超えるまでの値を記録している。

以上から,プラズマに要する電力,燃費ペナルティの問題は解決はされつつあるが,もう一つの問題はプラズマ発生電源のコストの問題である。例えば出力100 kWのエンジンに対し,その3%の電力(3 kW)の電源製品は,現状では100万円程度の価格となり,エンジン本体と同程度の

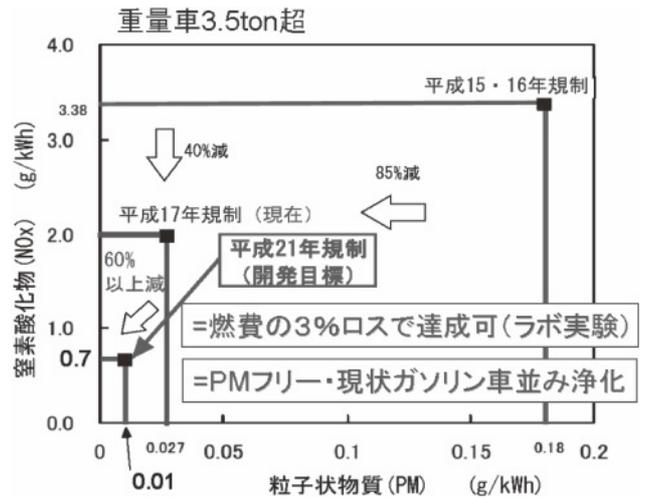


図15 日本における近年のディーゼル自動車排気規制の推移(重量車3.5トン以上, PM および NOx)。

価格となる。しかしこれが自動車部品としてこれが認められた場合,台数が極めて多いので例えば100万個の発注で,原価1万円以下となるとの見積もりもあり,性能さえ優秀であればコストの問題も解決できるものと考ええる。

3. ボイラ排ガス処理

定置式および船舶ディーゼルエンジン,火力発電所,ボイラ等から排出される窒素酸化物(主にNO+NO₂)は酸性雨やスモッグの原因となるため,その除去技術はディーゼル排ガス処理とならんで環境保全の上で緊急を要する課題の一つである。従来の選択触媒還元方式(SCR)などの技術では,アンモニアや触媒に多額の費用がかかる。我々は大気圧非平衡低温プラズマ処理と化学反応プロセスを結合させ,リモート(間接)プラズマによりまずNOを完全に酸化し(空気活性ガス注入方式),生じたNO₂を安価で強力な還元剤Na₂SO₃水溶液によりN₂に還元するハイブリッド法により,有害副生成物を抑え,SCR法の25%以下のコストで,100%に近い高効率でNOxを除去する方法の開発に成功し,実験室レベルで有効性を確認した[10, 63-65]。本章では,この原理を実機暖房用ボイラに対し適用したパイロット試験実施例[73, 74]を紹介する。

3.1 NOx浄化の実験装置および方法

図16は空気活性ガス注入・ケミカル複合プロセスによる排ガス処理パイロット試験設備の概略図である。都市ガス13Aまたは, A重油を燃料として用いた炉筒煙管式ボイラ(高尾鉄工所製, 蒸発量2 ton/h)で発生した排ガスは水冷却部を通り55°C程度に冷却され,湿式ケミカルスクラバに導入される。なお,その途中で別途,プラズマにより生成された空気活性ガスが注入される。図には示していないが活性ガス流量はバイパス流路により可変できる。ケミカルスクラバ(図16写真)は内径0.9 m,高さ5.14 mの縦型円筒構造でその内部にPP(ポリプロピレン製)ラシヒリングが充てん(高さ1.2 m)されており,NO₂はNa₂SO₃溶液と反応し,N₂に還元される。

図17はプラズマリアクタ(電源,制御盤,リアクタ,ファ

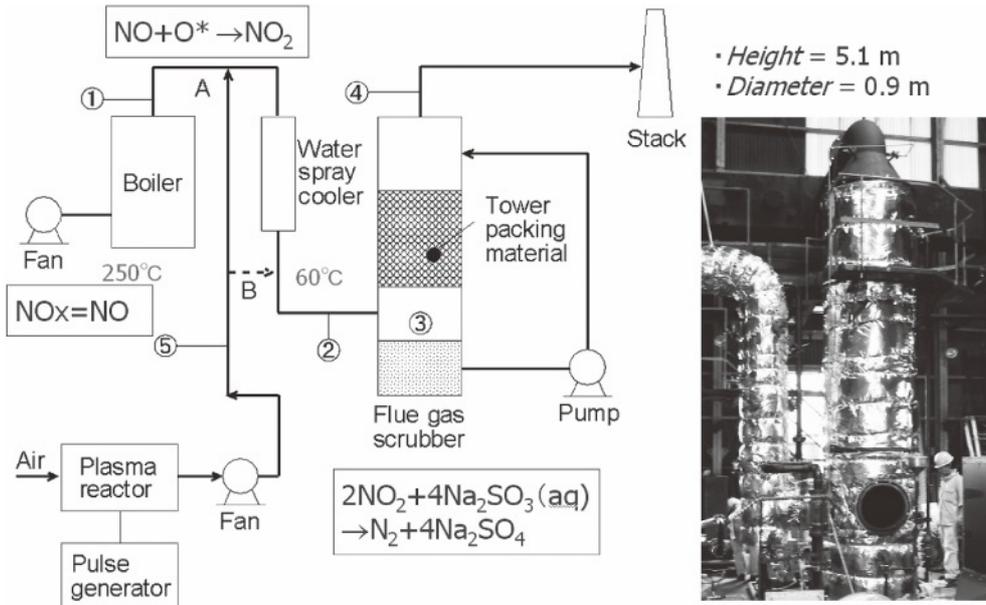


図16 ボイラ排ガス処理のための湿式システムのパイロットプラント（試作第1号機）の概要図。

ン一式)の写真である。図には示されていないが空気活性ガスを発生させるパルスコロナプラズマリアクタは幅0.51 m、高さ0.51 m、奥行き2.1 mでその中に14本の電極がある。その接地電極は高さ0.5 m、直径0.2 mのコイル状で、その中心に5 mm角状のステンレス製放電線が通され正極性の高速極短高電圧パルスが印加される。図17に示しているように空気はリアクタ下流に設置されているファンによってリアクタ内に吸引され、コイル型放電部を通過することで活性化される。排出ガスの90%を吸入口に還流することで、オゾン濃度を200%に高めることに成功した(特許出願中)。プラズマ電源は高速極短パルス電源(オリエンタル機電製)を使用し、周波数は最大1 kHz、出力は最大10 kWであるが、今回は3.28 kWで運転した。

初めに、パイロット設備の運転は3 wt%のNa₂SO₃の循環液を準備しスクラバを作動した後、ボイラを点火し、系統内の排ガス温度が安定したところで試験計測を開始した。なお、ケミカルはポンプで3 wt%のNa₂SO₃溶液および

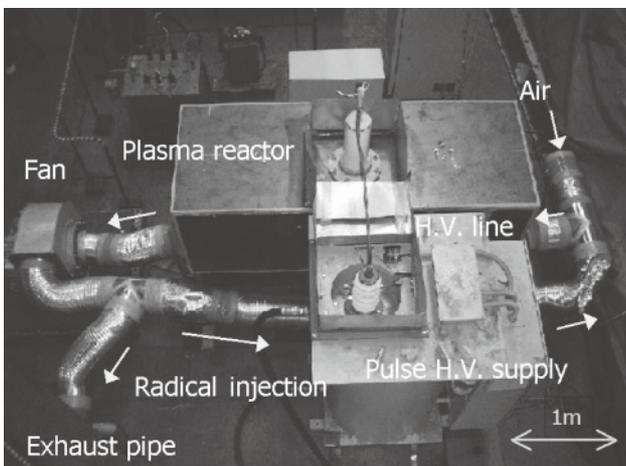


図17 NO酸化用パルスパワー間接プラズマリアクタ(試作第1号機向け、最大出力10 kW)。

重油燃焼時には更に0.3%のNaOH溶液となるように供給した。計測点は図16に示すボイラ出口①、スクラバ入口②、スクラバ出口④の3箇所である。処理排ガス流量はボイラ定格負荷の25~80%相当で、都市ガス燃料時には450, 940, 1,470 m³/h、重油燃料時には660, 1,170 m³/hであった(添え字N:標準状態を表す)。

3.2 実験結果および考察

プラズマ発生装置への注入エネルギー及び印加電圧、電流特性を図18に示す。図18は1,000 Hzにおける波形の計測結果で、エネルギーは3.28 J/pulse、ピーク電圧、電流はそれぞれ92 kV、300 A、立ち上がり時間は100 nsであった。また、パルス周波数が1 kHz、700 Hz、400 Hzのときにはそれぞれ消費電力は3.28 kW、2.27 kW、1.32 kWであった。

NO除去エネルギー効率に関して図19は本試験と研究室の実験結果も含めたNO除去率とNO除去エネルギー効率の関係である。研究室での実験結果はNO除去率に余り依存せずNO除去エネルギー効率は40~60 g(NO)/kWhであるが、パイロット試験の結果はNO除去率に左右され、NO除去率の増加とともにほぼ直線的に低下し、例えばNO

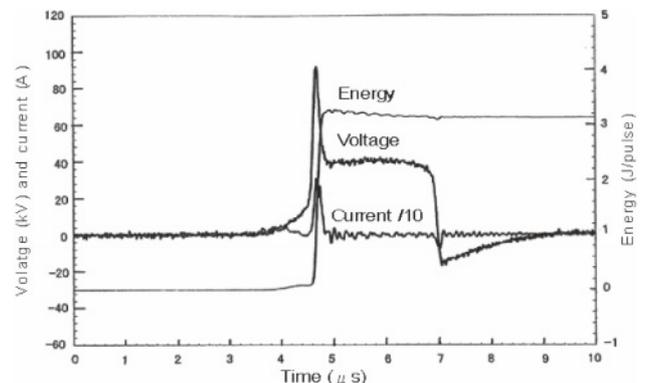


図18 プラズマリアクタの典型的な波形：パルスあたりのエネルギー、電圧および電流(パルス周波数 f = 1 kHz)。

除去率 80% ならば NO 除去エネルギー効率は 50~70 g (NO) /kWh 程度である。なお、NO 除去率の低い範囲 (20~50%) では本結果は研究室での実験結果よりも高かった。本実験で用いたプラズマリアクタの高性能を示している。

NO_x 除去性能に関して図20はすべての試験データを対象にした NO_x 除去率と注入活性ガスに与えた電力の関係を表す。図中には近似曲線とともに、実験室でのデータもプロットされている。実験結果は近似曲線で表せる。ばらつきはあるがプラズマ電力 0.01 Wh/m³/ppm で NO_x 除去率は最高 80% 程度となり、60 g (NO)/kWh 程度となる。

過去の試験結果との比較であるが、原理が多少異なるものの、旧ソ連において 200 MW 石炭ボイラ排ガスのオゾン注入方式とアンモニア水溶液プロセスを用いたパイロット試験結果が報告されている [75]。図は省略するが NO_x 除去率 80% を得るには旧ソ連の結果ではおよそ 1 Wh/m³/ppm が必要であった。オゾナイザの性能が低く多大の電力を要したため、プラント出力の約 4% にも達している。一方、本試験では 80% 除去で 0.01 Wh/m³/ppm を要した。本試験では流量が比較的小さいので、厳密な比較は難しいが、消費エネルギーを二桁低減できたと言える。

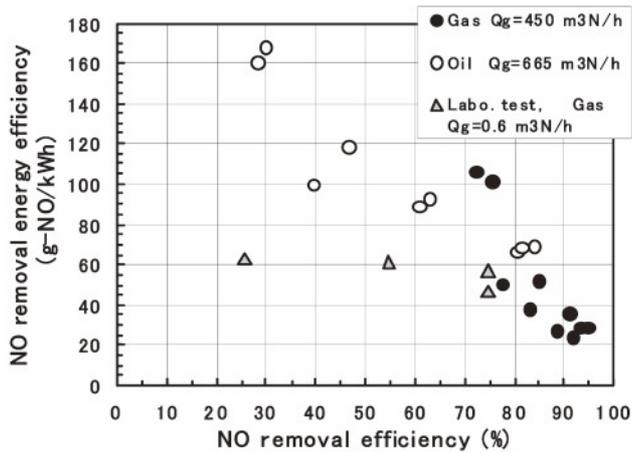


図19 単位エネルギーあたりの NO 除去量と NO 除去率の関係。

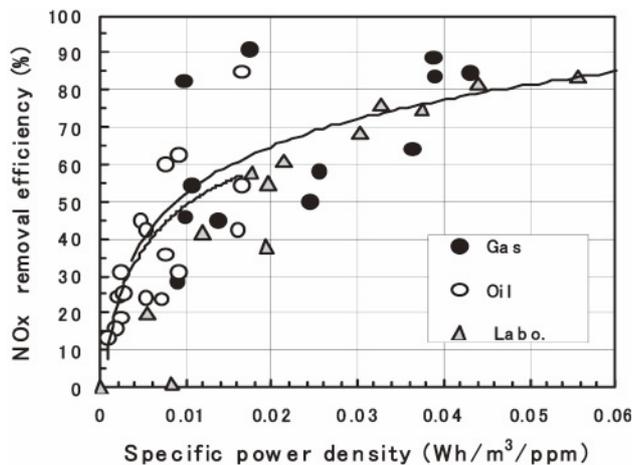


図20 NO_x 除去効率と単位濃度あたりの比エネルギー密度の関係。(ガスと重油燃料を使用した本試験: $Q_g = 450\sim 1,470 \text{ m}^3/\text{h}$, $Q_a/Q_g = 3\sim 37\%$, 実験室試験: $Q_g = 0.3, 0.49, 0.6 \text{ m}^3/\text{h}$, $Q_a/Q_g = 10\%$, NO 入口濃度=300 ppm)

なお、実験終了後のスクラバ废水の成分分析を専門業者に依頼し詳細に行い、特に有害成分も含まれず、閉鎖海域であり、日本で最も規制が厳しい大阪湾に下水や一般排水として排出できることが確認されている [12]。

3.3 第2号機

以上は試作第1号機の試験結果であったが、2007年度に、同じ性能を保ちつつスクラバのサイズを1/3に低減し、薬液補給装置を設置して数日の長時間連続運転を可能とした第2号機 (図21) が完成し、試験を開始している [14]。プラズマリアクタとしては市販のオゾナイザ (空気原料, O₃=100 g/h, 入力電力 3.1 kW) を採用し、コンパクトで高い性能を記録している。

4. 排ガス処理バリア放電の数値解析

環境保全プラズマを用いた環境浄化装置 (プラズマリアクタ) の開発は、従来主として実験的研究により進められてきたが、より詳細な設計方法の基準が求められている。その目的の一環として、非平衡プラズマや化学反応の詳細

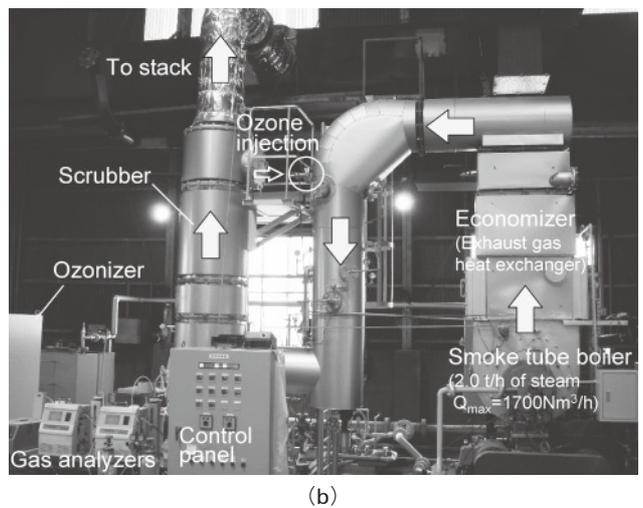
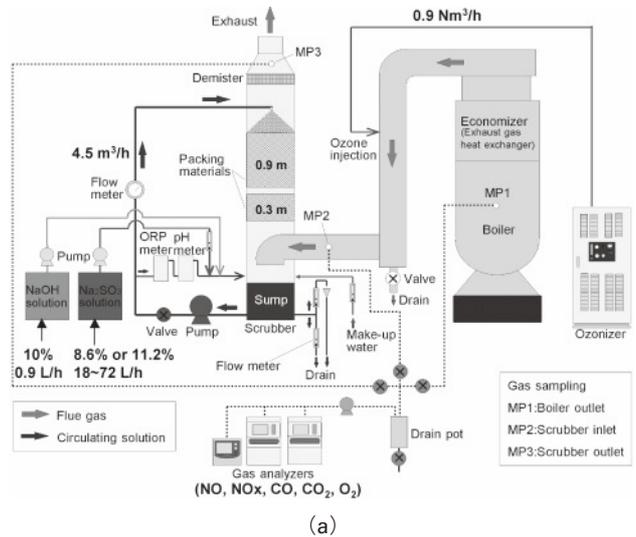


図21 ボイラ排ガス処理のためのシステムBの第2号機 (株高尾鉄工所に設置)。(a)システムの概略(ボイラ, エコノマイザ, オゾナイザ, 薬液補給装置, コントローラ等) (b)概観写真

なモデルを含む数値シミュレーションを過去の基礎的な研究文献[76-80]を参照し開始した。その結果を紹介する。

4.1 解析モデルと支配方程式

プラズマ流の解析を得意とする汎用 CFD 解析システム CFD-ACE+Ver.2004 (ESI-Group, France) を使用し, CCP (Capacitively Coupled Plasma) モデルを用いる [81]。本システムでの「プラズマモジュール」は主としてプラズマ CVD のための多くの研究者によって改良されたが, 環境保全への応用へ適用は近年開始されたばかりである。

解析モデルは, 図 7 と同様な同軸型誘電体バリア放電式大気圧 NTP リアクタである。このリアクタは大気汚染制御のために我々の一連の実験で使用された。ワイヤ電極 (直径 = 1.5 mm, 正極性), 石英ガラス管 (内直径 = 30 mm, 外直径 = 34 mm) およびガラス管の外側に巻かれた接地銅網電極から構成される。ワイヤ電極に, 正極性のナノ秒パルス高電圧が印加されるとする。ペレットは充てんされていない。

準一次元のモデルでは, 三次元の (r, θ, x) 方向の物理量の成分は考慮するが, こう配は r 方向だけを考慮する。 ($\partial/\partial\theta = \partial/\partial x = 0$)。すなわち, θ および z 方向に物理量を平均化したモデルであり, 放電の詳細構造を把握するには適さないが, 複雑なプラズマの方程式を比較的短時間で解析することができ, NTP リアクタの設計指針を得るために便利である。計算領域は, 半径方向に $r=0.75\sim 17$ mm であり, $r=0.75$ mm に, 高圧電極表面が位置する。接地電極は, $r=17$ mm に存在する。プラズマは, $r=0.75\sim 15$ mm の気体領域で形成される。 $r=15\sim 17$ mm の領域は, 誘電体石英ガラスである。放電領域のみならず, 誘電体内の電界等も解析しているのが重要である。

二次元モデルでは, 三次元の (r, θ, x) 成分は考慮するが軸対象モデルを考え, r 方向および z 方向のこう配が考慮される ($\partial/\partial\theta = 0$)。すなわち, θ 方向に物理量を平均化したモデルであり, x 方向に非一様な詳細構造の把握が可能である。

二温度非平衡 NTP のための流体近似方程式を支配方程式として使用した [20]。空気 (N_2 と O_2 のみを成分とする) プラズマに関する 25 の化学種 (N , N^+ , N_2 , N_2^+ , $N_2(A^1\Sigma_u^-)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$, N_3^+ , N_4^+ , O , $O(^1D)$, $O(^1S)$, O^+ , O^- , O_2 , O_2^+* , $O_2(a^1\Delta)$, $O_2(b^1\Sigma)$, O_2^+ , O_2^- , $O_2(v)$, O_3 , O_3^- , O_4^+) の 197 の気相反応と 21 の表面反応を考慮した。

4.2 計算条件と計算方法

ワイヤ放電極における電位は, 実験で計測した波形を基に接地電位に対しパルス状に変化するとした (ナノ秒パルス, ピーク電圧 35 kV, 幅 600 ns)。支配方程式系を CFD-ACE+ Ver. 2004 (準一次元計算), Ver. 2006 (二次元計算) のソルバにより連立させて解く。流体, 熱, 化学種輸送方程式は時間陰解法 SIMPLEC 法を用いて解く。プラズマ解析に対し Sharfetter-Gummel (指数型) スキームが用いられた。陰解法ポアソン方程式ソルバが境界条件の下で電位ポテンシャル解析に使用された。時間刻みは $\Delta t = 6 \times 10^{-12}$ s = 0.006 ns である。これ以上では発散した。

4.3 計算結果ならびに考察

準一次元のシミュレーション結果では, 正電極から接地電極に進むストリーマをシミュレートできた。パルスの終わりに NTP の電子温度および電子数密度は, およそ 1.7 eV および 10^{15} m^{-3} にそれぞれ達する。一パルスの間に, O_3 濃度は, 表面近傍で 40 ppm に達した。

二次元の数値シミュレーション結果の一例を図 22 に示す。電子数密度 n_e の r - x 平面分布の時間変化の計算結果において, x 方向に不均一な第一ストリーマがワイヤからガラス表面に進展し, $t=300$ ns のピーク電圧近くの時間で一旦すべて消滅する。次に, より z 方向の波長の短い第二ストリーマが現れ, ガラス表面までは到達せずに印加電圧パルスの終わりに消滅する。この過程は, 既に知られている第一, 第二ストリーマの一般的な挙動やアイントホーヘン工大の高速パルスコロナ放電についての高速度ビデオを用いた実験観察に定性的に良く一致している。ただし, ストリーマ領域の長さは, 実験では計算結果ほど長くはない。より厳密な比較は今後の課題である。

一般的にパルスコロナ放電 NTP リアクタを高性能化 (化学反応を活性化) するためには, 電子温度 T_e を高くし電離度を上げ発生する電子数密度 n_e を大きくすればよい。消費電力を保ち排ガスの温度を上昇させず電子温度のみ上昇させるためには, パルス高電圧の立ち上がりを高速化し, パルス幅をできる限り短くすれば良いと言われている。数値計算でこの点を定量的に解明したい。現在, PC クラスタ導入を開始し, 三次元計算に取り組んでおり, ストリーマ現象の厳密なシミュレーションが可能となっている。しかし非平衡二温度プラズマの基礎方程式に対しては, CPU 間の通信時間に大きな時間がとられ, PC クラスタを用いても計算速度の革新的な向上が見られないのが困難な点である。

5. 半導体製造装置排ガス処理

主に半導体製造装置の成膜加工等で使用される Perfluorocarbon (PFC) は地球温暖化係数が CO_2 の数千倍程度と高く, 成層圏内で長寿命であるため, PFC の排出量削減が地球温暖化対策上, 重要な課題となっている [82]。本章では, 低圧下でのラジオ周波数 (Radio Frequency, RF) 誘導結合型プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) [83-88] を用いた PFC 分解処理システム [85-88] の開発を報告する。特に PFC の中で最も分解困難なガスの一つである CF_4 の分解に関して, 電子材料の微細加工および堆積技術で有効であると実証されているパルス変調プラズマ [89, 90] を新たに導入し, CF_4 分解効率や反応後生成物の分析を行い, パルス変調前の RF プラズマによる分解特性との相違を調べた。また, 二次元数値シミュレーションによる誘導結合型非平衡 RF プラズマリアクタ内の電子温度, 電子数密度等に関する解析を行った。

5.1 CF_4 分解の実験装置および方法

CF_4 流量, O_2 流量, 圧力をそれぞれ 0.1 NL/min, 0.2 NL/min, 80 Pa に設定し実スケール半導体製造装置で実験を行った (N: 標準状態を表す)。電源には RF 周波数 2 MHz,

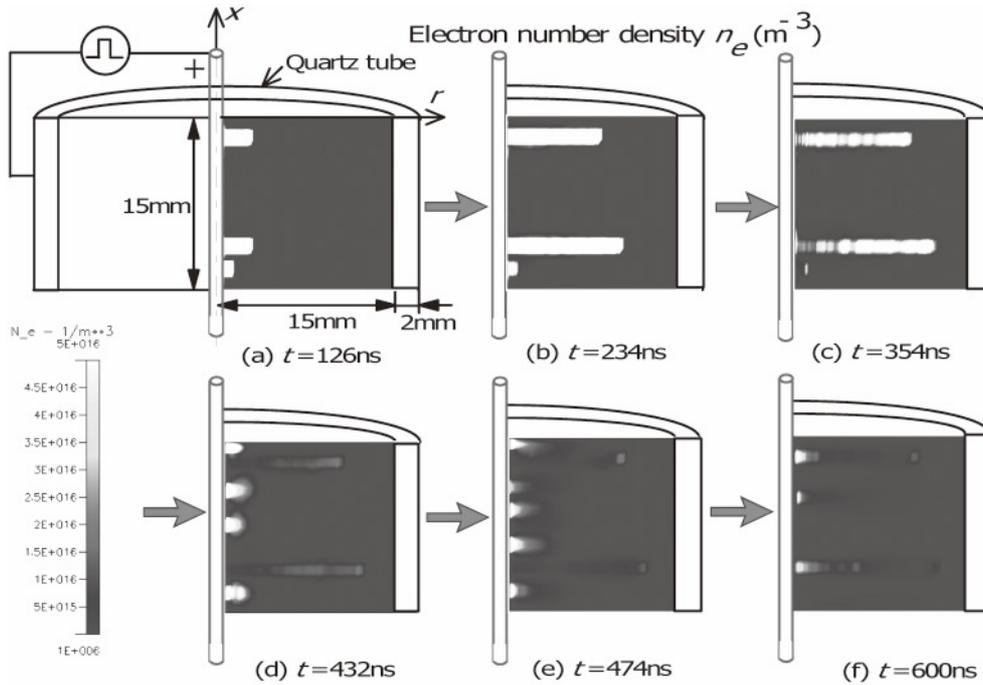


図22 二次元シミュレーションにおける電子数密度 n_e 分布の時間進展.

最大出力 2 kW の RF 電源を用いた. RF 電源にパルス発生器を接続し, On/off の切り替え周波数およびデューティ比の条件下で, リアクタに印加する RF 電流を変調してパルス RF プラズマを生成した. なお, 実効電力は RF 印加電力 \times デューティ比で表される. CF_4 濃度は熱伝導度型ガスクロマトグラフにより測定した. 反応後生成物の測定は FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) ガス成分分析計で行い, 得られたスペクトルのピーク値から濃度を算出した. 測定時の水蒸気や CO_2 の混入を考慮して, CO_2 の濃度は別途, CO_2 計で測定した.

5.2 実験結果および考察

まず, パルス変調による CF_4 分解効率への影響を調べた. 図23に切り替え周波数 25 kHz のパルス変調を行ったときの実効電力と CF_4 の分解効率の関係を示す. デューティ比を 50%, 75%, 99% のいずれに設定しても, パルス変調前の RF プラズマと同様の傾向が見られた. 実効電力 1.5 kW で 0.1 NL/min の CF_4 は完全に分解された.

次に, パルス変調による CF_4 完全分解時における反応後生成物への影響を調べた. 図24に切り替え周波数 25 kHz, デューティ比 75% のパルス RF プラズマを用いたときの FTIR スペクトル図を示す. FTIR および CO_2 計による分析の結果, CO_2 , CO , COF_2 , SiF_4 の発生ピークが検出され, それらの分解前 CF_4 濃度に対する生成モル比はそれぞれ 50%, 10%, 24%, 1.3% であった. CO_2 , CO , COF_2 は CF_4 解離後の炭素もしくはそのフッ化ラジカルと添加した O_2 との反応により生成したものと思われる. また, SiF_4 は, リアクタのアルミナ管に含まれる Si 成分が CF_4 解離で発生したフッ素に腐食され生成したと考えられる. 次に, パルス変調前の RF プラズマによる CF_4 完全分解時に得られた FTIR スペクトルを分析した結果, CO_2 , CO , COF_2 , SiF_4 の分解前 CF_4 濃度に対する生成比率はそれぞれ 50%,

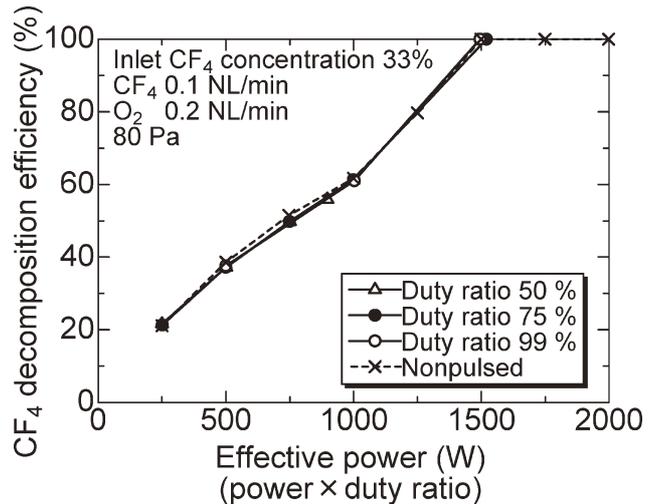


図23 CF_4 分解効率と実効電力 (パルス周波数=25 kHz).

11%, 22%, 3.7% であった.

以上の結果より, 切り替え周波数 25 kHz, デューティ比 75% のパルス変調により, パルス変調前と比較して COF_2 の生成比率が 2% 上昇する一方, SiF_4 の生成比率が 2.4% 減少していることがわかった.

5.3 数値シミュレーションの方法

次に設計の詳細な指針を得るための数値シミュレーションを実施した[88]. 本計算は二次元軸対称モデルを採用し, 質量保存則, 運動量保存則, エネルギー保存則, 磁場の方程式, 化学種の輸送保存式, 電子エネルギー保存式, 準中性条件式を用いて定常計算を行った.

本計算でもプラズマ熱流体解析ソフト CFD-ACE+ Ver. 2004 を使用した. 有限体積法により支配方程式を離散化し, SIMPLEC 法を用いて計算を行った. プラズマモデルは ICP (Inductively Coupled Plasma) モデルを用いている.

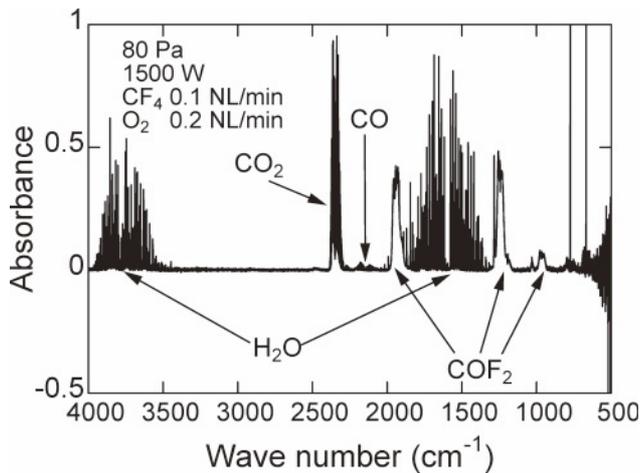


図24 パルス変調 RF プラズマによる CF₄ 分解の FTIR スペクトル (パルス周波数=25 kHz, デューティ比=75%, 有効電力=1.5 kW)。

計算は非パルス RF プラズマを対象にした定常計算とし、条件は実験に合わせ CF₄=0.2 NL/min, O₂=0.4 NL/min, 80 Pa, 2.0 kW に設定した。

5.4 計算結果および考察

リアクタ内の電子温度分布, 電子数密度分布, ガス温度分布を図25(a)~(c)に示す。電子温度分布はリアクタ中心線から内壁に向かうにつれて高くなり, 内壁近傍で最大値 1.33 eV となった。電子数密度分布についてはリアクタ内壁と中心線の間で最大となり, その分布はリング状になっていた。ガス温度分布の最高点はリアクタ中心からわずかに下流に位置し, 580 K に達している。また, 最高点からリアクタ入口, 出口に近づくにつれ温度が減少している。

6. 水中パルスプラズマによる水浄化処理

近年, 水中の微量な難分解性有害有機物に対して, さまざまな促進酸化法 (Advanced Oxidation Processes, AOP) による処理が試みられており [91-100], その中でも放電を利用したものは未だ研究は比較的少ないが有力な処理手段の一つとなりつつある。本章では, 気中パルス放電を用いて水中の微量難分解性汚染物質の代表的なもので問題となっているフェノールの分解実験を行った結果を述べる。従来の同種の研究は高電圧電極が液中に存在していたため比較的大きな電流が流れ, 大きなエネルギーを消費していたが, 我々は, 高電圧電極を液上の気相に置き, また, ガスを液中に吹き込むことで [98-100], 対流を引き起こし, 気液接触面積を増加させ, 反応領域の拡大を狙った。さらに, 吹き込むガスとして, 乾燥空気, 乾燥空気+アルゴン, 過酸化水素蒸気の3種類を用い, 各々の処理時間に対するフェノール除去効率を比較した。

6.1 フェノール分解の実験装置および方法

実験装置概略を図26に示す。リアクタは外径 70 mm, 高さ 96 mm のアクリル製容器と, フェノール水溶液中の接地電極と水溶液上に配置された同心円状の刃を4枚持つ円盤の放電極からなる。接地電極は外径 1/4 インチの管であり, 端部にある直径 3 mm の下向きの噴出孔からガスを水溶液

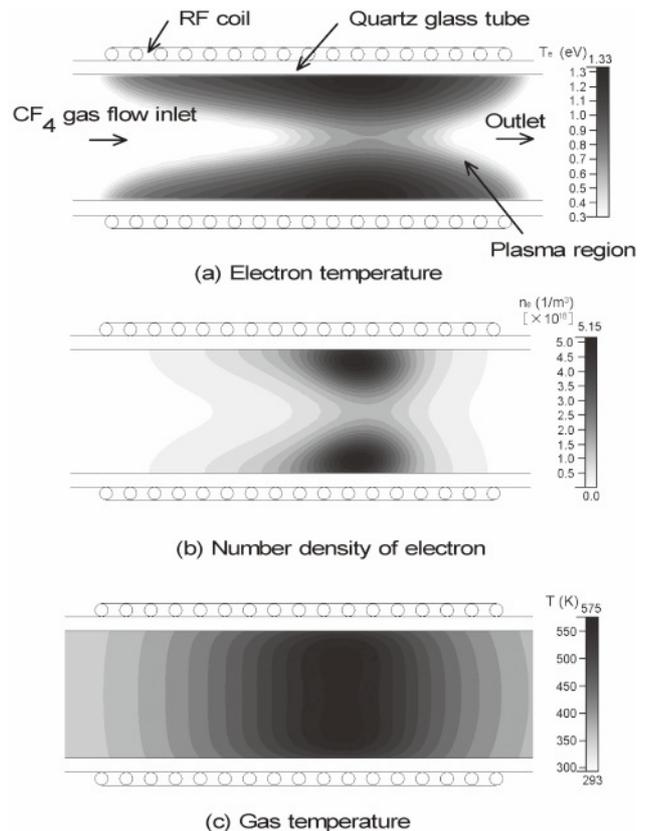


図25 プラズマリアクタ内の各種物理量の分布のシミュレーション結果。

(a)電子温度, (b)電子数密度, (c)ガス温度

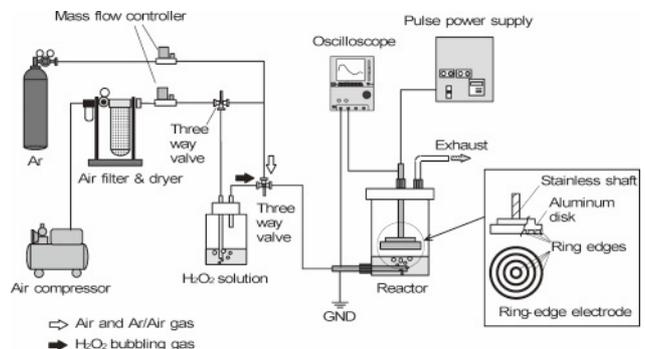


図26 パルス高電圧により励起される気液界面プラズマを使用した水中フェノール分解の実験装置概略図。

中に吹き込んだ。処理対象のフェノール水溶液濃度は 500 μmol/L, 容量は 50 cm³ に設定した。また, 放電極の刃と溶液表面の距離 *d* は 10, 15 mm とした。増田製作所, PPCP Pulser SMC-30/1000 により放電極に高電圧パルス印加し, 放電を発生させ溶液の処理を行った。溶液中に吹き込むガスに関して, 過酸化水素 (H₂O₂) 蒸気は, 乾燥空気を過酸化水素水に吹き込むことにより作成し, アルゴンはボンベから供給した。なお, ガス流量は乾燥空気と過酸化水素蒸気の場合にはそれぞれ 0.25 L/min, 乾燥空気+アルゴンの場合には乾燥空気 0.2 L/min とアルゴン 0.05 L/min を混合して総流量を 0.25 L/min とした。

6.2 実験結果および考察

図27に気中パルス放電発生時の写真を示す。写真より多

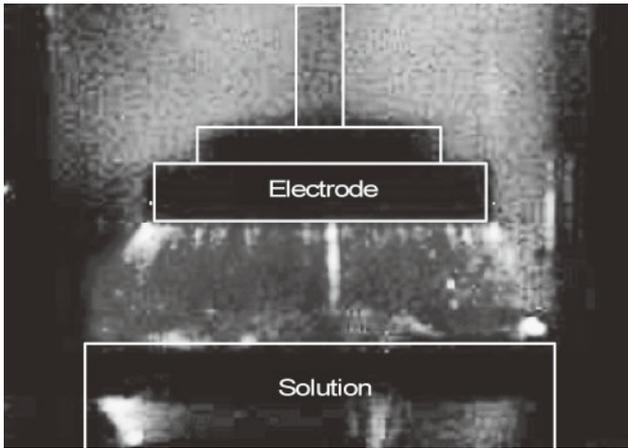


図27 気液界面放電プラズマの写真。

くのストリーマが上部電極のエッジの部分から発生し、溶液面に向かって広がっていることがわかる。

初めに乾燥空気を溶液中に吹き込む場合と吹き込まない場合の処理時間に対するフェノール除去効率の測定を行った。その結果、12分後の除去効率は空気の吹き込みを行った場合には34%、行わなかった場合は23%となり、空気の吹き込みにより11%も向上していることがわかった。

図28に乾燥空気、乾燥空気+アルゴン、過酸化水素蒸気の3種類の吹き込みガスを用いたときの処理時間に対するフェノール除去効率の測定結果を示す。乾燥空気、乾燥空気+アルゴン、過酸化水素蒸気を用いた場合の消費電力はそれぞれ7.4, 8.8, 12 Wであった。図よりフェノール除去効率は過酸化水素蒸気を用いた場合で最も高く、70%除去時に乾燥空気の場合に比べ、約1/2の時間でフェノールが除去されることがわかる。また、70%除去時におけるエネルギー効率を算出した結果、乾燥空気+アルゴンと過酸化水素蒸気の場合が共に1.4 $\mu\text{mol}/\text{kJ}$ 、乾燥空気の場合が1.1 $\mu\text{mol}/\text{kJ}$ となり、エネルギー効率の面からも乾燥空気+アルゴンや過酸化水素蒸気を用いた場合が優れている。

7. おわりに

非平衡プラズマ複合プロセスを応用した環境保全技術に関する近年の成果を、他研究機関の報告を交えながら紹介した。主要な結果を以下に要約する。

- (1) ディーゼルエンジン排ガス処理：ラジカル注入と窒素プラズマを用いたディーゼル排ガス処理を実証した。このシステムの実用化は国際的な環境保全問題解決策（自動車、船舶）としてインパクトは非常に大きく、重点的研究を進めていく。
- (2) ボイラ排ガス処理：湿式ハイブリッド法でエネルギー効率0.045 $\text{Wh}/\text{m}^3/\text{ppm}$ でNO_xの80%処理を実現し（60 g (NO₂)/kWh程度）、従来システムの二桁上の性能を実証し、廃水の無害化にも成功した。中小型ボイラを対象に、実用化を進めていく。
- (3) 排ガス処理バリア放電の数値解析：設計上重要なストリーマ現象の厳密なシミュレーションが可能となってきた。今後重点的に研究を進める。

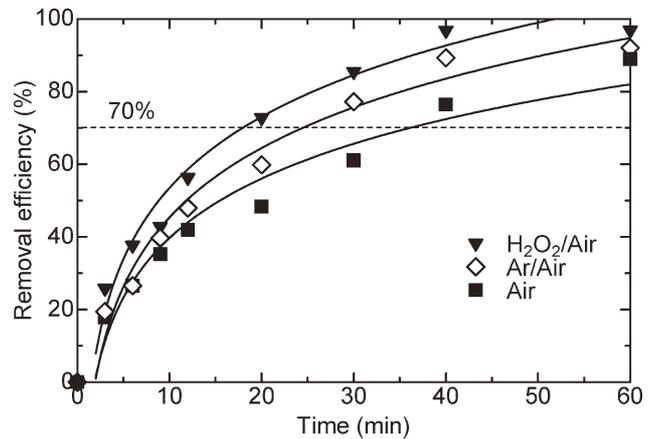


図28 水中フェノールの除去率と放電時間の関係 (H₂O₂と空気混合ガスまたはアルゴンと空気混合ガスまたは空気のバブリングを併用した場合、電極と界面との距離=15 mm)。

- (4) 半導体製造装置排ガス処理：CF₄をパルスRFプラズマで温暖化係数の低い物質に分解することで、プラズマに要する電力消費を考慮しても、総合的に地球温暖化効果を数十分の1に低減できる。
- (5) 水中パルスプラズマによる水浄化処理：吹き込み型気中放電により溶液中の有害フェノールの効果的な除去を始めて実証した。今後パイロットスケールでの装置にスケールアップしていく。

上記(1), (2)は科学技術振興機構(JST)の実用化育成研究プロジェクトに採択されており、2006年度から3年間、(株)オーデン、ダイハツディーゼル(株)、(株)高尾鉄工所の協力を得て、産学官プロジェクトとして製品化をめざしており、現在も装置の改良が日々行われている。

低温大気圧プラズマ技術は手軽に排ガスを高活性状態にでき、触媒活性化、PM除去、排ガス浄化、廃水浄化に適用できる手段であるが、現在までに実用化された例はそれほど多くない。製品化されている代表例の一つは、公共ごみ焼却場等向けのパルスコロナプラズマ排ガス脱臭装置（流量=1,000~2,000 m^3/h ）である[101]。触媒（吸着剤）の上流で高速極短幅パルス高電圧を排ガスに印加し、アンモニアや硫化水素を代表とする悪臭を高効率に除去できる。悪臭成分は比較的低濃度（数~10 ppm程度）の成分を分解しても効果が大きく、高いエネルギー効率0.2 Wh/m^3 程度を達成している。

低温大気圧プラズマ技術で最近注目を集めているトピックスとしては、ディーゼル排ガス浄化のための低温大気圧プラズマを固体尿素に印加することによる低温（常温）アンモニア生成[102]、および低温大気圧プラズマ触媒複合プロセスによる窒素ガスと水素ガスによるアンモニア合成[103]、プラズマ印加による超リーニバーン燃焼[104]が挙げられる。いずれも自動車産業に関係した、競争が極めて激しい分野でもあり、各社極秘に開発が進められている。またプラズマ排ガス処理、水処理の特許出願件数は毎年莫大な数にのぼるが、その詳細を報告した研究論文は国内企業からは少ないのが現状である。我々は、その多くを公費によって研究しており、特許申請後、そのほとんどの成果

を直ちに論文公開している。今後も引き続き積極的に研究成果の公開を行っていくので、各界のサポートを何卒よろしくお願ひしたい。

研究開発の分担者である大阪府立大学環境保全学研究室の黒木智之助教、藤島英勝博士研究員、吉田恵一郎博士研究員、Adrian Mihalcioiu 博士研究員、山本俊昭武蔵工大教授、大塚馨一高尾鉄工所常務、共同研究企業の研究員、学生、修了生各位の熱心な研究への取り組みに深く感謝します。また本稿の執筆を企画していただいた東京工業大学野崎智洋氏に深く感謝します。

参考文献

- [1] チャング ジェン シー：プラズマ・核融合学会誌 **82**, 682 (2006).
- [2] 大久保雅章, 山本俊昭：エアロゾル研究 **21**, 220 (2006).
- [3] 大久保雅章 他：特願2006-007838, 特願2004-002207, 特願2003-361010, 特願2003-34151, 特願2002-227920, PCT 国際出願 PCT/JP2004/017049, PCT/JP2004/014737, PCT/JP2003/09607 他.
- [4] M. Okubo, T. Kuroki, T. Yamamoto and S. Miwa, SAE Paper, No.2003-01-1886 (2003).
- [5] M. Okubo, T. Miyashita, T. Kuroki, S. Miwa and T. Yamamoto, IEEE Trans. Ind. Appl. **40**, 1451 (2004).
- [6] M. Okubo, T. Kuroki, Y. Miyairi and T. Yamamoto, IEEE Trans. Ind. Appl. **40**, 1504 (2004).
- [7] 大久保雅章, 三輪真一, 黒木智之, 山本俊昭：日本機械学会論文誌 **69B**-688, 2719 (2003).
- [8] M. Okubo, G. Tanioka, T. Kuroki and T. Yamamoto, IEEE Trans. Ind. Appl. **38**, 1196 (2002).
- [9] M. Okubo, M. Inoue, T. Kuroki. and T. Yamamoto, IEEE Trans. Ind. Appl. **41**, 891 (2005).
- [10] T. Yamamoto, M. Okubo, T. Nagaoka and K. Hayakawa, IEEE Trans. Ind. Appl. **38**, 1168 (2002).
- [11] 藤島英勝, 春名俊治, 黒木智之, 大久保雅章, 山本俊昭：日本機械学会論文誌 **71B**-711, 2816 (2005).
- [12] 大久保雅章, 黒木智之, 藤島英勝, 山本俊昭：日本機械学会第15回環境工学総合シンポジウム2005 (7月, 室蘭) 講演論文誌, 05-13, pp.221-224 (2005).
- [13] T. Yamamoto, H. Fujishima, M. Okubo and T. Kuroki, Conference Record of the 2005 IEEE/40th Ind. Appl. Soc. Annual Meetings, (2005) CD-ROM 8 pages.
- [14] T. Kuroki, H. Fujishima, K. Otsuka, T. Ito, M. Okubo, T. Yamamoto and K. Yoshida, Thin Solid Films (2008) (掲載決定)
- [15] 山本俊昭, 大久保雅章：プラズマで排ガス処理 (2005.12.21日刊工業新聞).
- [16] 山本俊昭, 大久保雅章：新型ディーゼル向け排ガス処理装置, 産学官で開発着手, フジサンケイビジネスアイ (2006.9.9, 日本工業新聞).
- [17] 大久保雅章：クルマにかかる産学官の成果ープラズマを用いた排ガス処理 (2007.1.15, 日刊工業新聞).
- [18] 大久保雅章：船舶のディーゼル排ガスープラズマ利用し浄化, ダイハツディーゼル・大阪府立大など, 国際規制強化に対応 (2007.6.22日本経済新聞).
- [19] 大久保雅章, 奥野喜裕, 梶島成治, 山岬裕之：電気学会論文誌 **119B**, 820 (1999).
- [20] M. Okubo, K. Yoshida and T. Yamamoto, IEEE Trans. Ind. Appl. (2008) (掲載決定).
- [21] T. Yamamoto and M. Okubo, Nonthermal plasma for environmental technology, Advanced Physicochemical Treatment Technologies (Ed. by L. K. Wang et al.), Handbook of Environmental Engineering Series, Humana Press, USA, 135 (2006).
- [22] T. Yamamoto, M. Okubo, Y. T., Hung and R. Zhang, Odor control, Advanced Air and Noise Pollution Control (Ed. by L. K. Wang et al.), Handbook of Environmental Engineering Series, Humana Press, USA, pp.273-334 (2004).
- [23] 大久保雅章：DPF (Diesel Particulate Filter) エアロゾル用語集 (日本エアロゾル学会編, 京都大学学術出版会, 2004) p.110.
- [24] B. J. Cooper and J. E. Thoss, Role of NO in diesel particulate emission control, SAE Paper, 89040 (1989).
- [25] 梶原鳴雪 編：ディーゼル車排ガスの微粒子除去技術 (シーエムシー出版, 2001) p.203.
- [26] J. Grundmann, S. Müller and R. J. Zahn, Plasma Chem. Plasma P. **25**, 455 (2007).
- [27] S.E. Thomas, A.R. Martin, D. Raybone, J.T. Shawcross, K.L. Ng and P. Beech, Paris, France, June 19-22, pp.1-13 (2000).
- [28] 大久保雅章, 山本俊昭：静電学会誌 **26**-6, 254 (2002).
- [29] M. Okubo, T. Kuroki, T. Yamamoto and S. Miwa, SAE Paper, No.2003-01-1886, (2003).
- [30] M. Okubo, N. Arita, T. Kuroki and T. Yamamoto, Solid Films **515**, 4289 (2007).
- [31] 大久保雅章：日本機械学会誌 **108**, 872 (2005).
- [32] Y.S. Mok and Y.J. Huh, Plasma Chem. Plasma p.**25**, 625 (2005).
- [33] S. Yao, C. Fushimi, K. Madokoro and K. Yamada, Plasma Chem. Plasma P.**26**, 481 (2006).
- [34] Y. Yamagata, K. Niho, T. Jono, Y. Kawagashira and K. Muraoka, J. Adv. Oxidation Tech. **9**, 134 (2006).
- [35] Y. Matsui, J. Sawada, I. Koyamoto, K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno, J. Adv. Oxidation Tech. **8**, 255 (2005).
- [36] A.C. Ebeling, A.G. Panov, D.E. McCready and M.L. Balmer, SAE Paper, 2001-01-3571 (2001).
- [37] S.E. Thomas, J.T. Shawcross, R. Gillespie, D. Raybone and A.R. Martin, SAE Paper 2001-01-3568 (2001).
- [38] J.W. Hoard, R.L. Bertz and Y. Ehara, SAE Paper 2003-01-1184 (2003).
- [39] S.J. Schmieg, B.K. Cho and S.H. Oh, SAE Paper 2001-01-3565 (2001).
- [40] R.G. Tonkyn and S.E. Barlow, SAE Paper 2001-01-3510 (2001).
- [41] D. Herling, M. Smith, S. Baskaran and J. Kupe, SAE Paper 2000-01-3088 (2000).
- [42] K.G. Rappé, C.L. Aadahl, C.F. Habegar, D.N. Tran, M.A. Delgado, L.Q. Wang, P.W. Park and M.L. Balmer, SAE Paper 2001-01-3570 (2001).
- [43] A.G. Panov, R.G. Tonkyn, M.L. Balmer, C.H.F. Peden, A. Malkin and J.W. Hoard, SAE Paper 2001-01-3513 (2001).
- [44] T. Hammer, T. Kishimoto, B. Krutzsch, R. Andorf and C. Plog, SAE Paper 2001-01-3567 (2001).
- [45] Y. Itoh, M. Ueda, H. Shinjoh, K. Yokota, K. Nakakita and M. Arakawa, SAE Paper 2004-01-1833 (2004).
- [46] O. Gorce, H. Jurado, C. Thomas, G.D. Mariadassou, A. Khacef, J. M. Comier, J. M. Pouvesle, G. Blanchard, S. Calvo

- and Y. Lendresse, SAE Paper 2001-01-3508 (2001).
- [47] H. Miessner, K.P. Francke, R. Rudolph and T. Hammer, *Catalysis Today* **57**, 325 (2002).
- [48] J.O. Chae, SAE Paper 2001-01-3508 (2001).
- [49] J.W. Hoard and R.G. Tonkyn, *J. Advanced Oxidation Tech.* **6**, 158 (2003).
- [50] R. Dorai and M.J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **88**, 3739 (2000).
- [51] M. Higashi, S. Uchida, N. Suzuki and K. Fujii, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **20**, 1 (1992).
- [52] 藤井寛一：小特集「大気圧非熱非平衡プラズマの環境工学への応用」*プラズマ・核融合学会誌* **74**, 151 (1998).
- [53] Y. Yoshioka, T. Yukitake, M. Nakai, K. Souma, L. Tuchiya, K. Annou and Y. Hori, *Combustion Sci. Tech.* **133**, 13 (1998).
- [54] J.Y. Park, I. Tomicic, G.F. Round and J.S. Chang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 1006 (1999).
- [55] A. Gal, M. Kurahashi and M. Kuzumoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 1(1999).
- [56] T. Oda, T. Kato, T. Takahashi and K. Shimizu, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **34**, 268 (1998).
- [57] K. Urashima, J.S. Chang, J.Y. Park, D.C. Lee, A. Chakrabarti and T. Ito, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **34**, 934 (1998).
- [58] S. Kanazawa, J.S. Chang, G.F. Round, G. Sheng, T. Ohkubo, Y. Nomoto and T. Adachi, *Combustion Sci. Tech.* **133**, 93 (1998).
- [59] R. Li and X. Liu, *Chemical Eng. Sci.* **55**, 2491 (2000).
- [60] K. Takaki and T. Fujiwara, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **29**, 518 (2001).
- [61] R. Locke, A. Ichihashi, H. H. Kim and A. Mizuno, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **37**, 715 (2001).
- [62] J.S. Chang, *Sci. Tech. Advanced. Mater.* **2**, 571 (2001).
- [63] T. Yamamoto, M. Okubo, K. Hayakawa, and K. Kitaura, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **37**, 1492 (2001).
- [64] 藤島英勝, 黒木智之, 大久保雅章, 山本俊昭：日本機械学会論文集 70B-691, 817 (2003).
- [65] T. Kuroki, M. Takahashi, M. Okubo and T. Yamamoto, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **38**, 1204 (2002).
- [66] T. Yamamoto, B.S. Rajanikanth, M. Okubo, T. Kuroki and M. Nishino, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **39**, 1608 (2003).
- [67] A. Ogata, D. Ito, K. Mizuno, S. Kushiyama, A. Gal, T. Yamamoto, *Applied Catalysis A-General*, 236 (1-2) (2002).
- [68] 山本俊昭, 大久保雅章, 藤本真徳：静電気学会誌 **24**, 161 (2000).
- [69] 大久保雅章, 張樹国, 山本俊昭, 田畑 洋：排気浄化装置及び排気浄化方法並びに制御方法, 特願2004-324213, 出願日2004年11月8日.
- [70] M. Okubo, N. Arita, T. Kuroki and T. Yamamoto, Conference record of the 2005 IEEE/40th IAS Annual Meetings (2005) CD-ROM 8 pages.
- [71] K. Yoshida, M. Okubo, T. Kuroki and T. Yamamoto, SAE Paper No.2007-01-1915, total 6 pages (2007).
- [72] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 研究評価委員会, 革新的次世代低公害車総合技術開発, 中間評価報告書, 第2章 p.3 (2006).
- [73] 藤島英勝：大阪府立大学機械系専攻博士論文 (2005).
- [74] T. Yamamoto, H. Fujishima, M. Okubo and T. Kuroki, *IEEE Trans. Ind. Appl.* (2008) 掲載決定.
- [75] V.Yu. Simachev *et al.*, *Thermal Engineering* (translated from *Teplotnergetika*) **35**, 171 (1988).
- [76] T. Sato, D. Ito and H. Nishiyama, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **41**, 900 (2005).
- [77] E.A. Bogdanov, A.A. Kudryavtsev, L.D. Tsendin, R.R. Arslanbekov, V.I. Kolobov and V.V. Kudryavtsev, *Technical Physics* **48**, 983 (2003) (Translated from *Zhurnal Tekhnicheskoi Fizik* **73**, 45 (2003)).
- [78] P. Ségur and F. Massines, *Proc. 13th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications*, 15 (2000).
- [79] Y. Tanaka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 1190 (2004).
- [80] 柄久保文嘉, 内田 諭：応用物理 **74**, 1081 (2005).
- [81] CFD-ACE-GUI™ modules manuals (Flow, Heat transfer, Chemistry, Electric, Plasma Modules), Volume I, II, V 2004, CFD Research Corporation (2004).
- [82] 松下圭成：応用物理 **69**, 305 (2000).
- [83] E.J. Tonnis, V. Vartanian, L. Beu, T. Lii, R. Jewett and D. Graves, *Technology Transfer #98123605A-ENG, International SEMATECH* (1998).
- [84] V. Vartanian, L. Beu, T. Stephens, J. Rivers, B. Perez, E. Tonnis, M. Kiehlbauch and D. Graves, *Technology Transfer #99123865B-ENG, International SEMATECH* (2000).
- [85] 黒木智之, 佐伯 登, 大久保雅章, 山本俊昭：日本機械学会論文集 70B-692, 1058 (2004).
- [86] T. Kuroki, J. Mine, S. Odahara, M. Okubo, T. Yamamoto and N. Saeki, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **41**, 221 (2005).
- [87] T. Kuroki, S. Tanaka, M. Okubo and T. Yamamoto, *JSME Int. J. Ser. B*, **48**, 440 (2005).
- [88] T. Kuroki, S. Tanaka, M. Okubo and T. Yamamoto, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **43**, 1075 (2007).
- [89] 寒川誠二：応用物理 **66**, 550 (1997).
- [90] T. Kuroki, J. Mine, M. Okubo, T. Yamamoto and N. Saeki, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **41**, 215 (2005).
- [91] 佐藤正之：応用物理 **69**, 301 (2000).
- [92] B. Sun, M. Sato, J.S. Clements, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 509 (2000).
- [93] R. Grymonpré, W.C. Finney and B.R. Locke, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 3095 (1999).
- [94] P. Lukes, Ph. D. Thesis, Institute of Plasma Physics, Academy of Science of the Czech Republic, Prague (2001).
- [95] J.S. Clements, M. Sato, R.H. Davis, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **23**, 224 (1987).
- [96] M. Sato, T. Ohgiyama and J.S. Clements, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **32**, 106 (1996).
- [97] M. Sato, M. Hatori and M. Saito, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **33**, 1527 (1997).
- [98] M. Kurahashi, S. Katsura and A. Mizuno, *J. Electrostat.* **42**, 93 (1997).
- [99] T. Kuroki, K. Yoshida, H. Watanabe, M. Okubo and T. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 4296 (2006).
- [100] 黒木智之, 吉田恵一郎, 大久保雅章, 山本俊昭：浄化技術 **5**, 53 (2006).
- [101] 小山和男：タクマ技報 **12**, 10 (2004).
- [102] Y. Iitsuka, H. Yamauchi, G. Prieto, K. Takashima and A. Mizuno, *Proc. Industry Application Society IEEE-IAS 2007 Annual Meeting*, CD-ROM, No. Ias42p5 (2007).
- [103] T. Mizushima, K. Matsumoto, H. Ohkita and N. Kakuta, *Plasma Chem. Plasma P.* **27**, 1 (2007).
- [104] Y. Kim, S.M. Stange, L.A. Rosocha and V.W. Ferreri, *J. Adv. Oxidation Tech.* **8**, 188 (2005).