

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20310038

研究課題名（和文） 大気圧下の水プラズマによるポータブル型廃棄物処理システムの開発

研究課題名（英文） Development of Portable System of Waste treatment using Water Plasma under Atmospheric Pressure

研究代表者

渡辺 隆行 (TAKAYUKI WATANABE)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号：40191770

研究成果の概要（和文）：

本研究では、大気圧の直流放電の水プラズマによる有機系廃棄物の分解および分解機構を検討することによって、ポータブル型の廃棄物処理システムを開発することを目的とした。水プラズマによる高濃度フェノール含有排水処理に関しては、1 ms 程度の処理時間で 1mol% フェノール溶液に含まれるフェノールを ppm レベルまで分解することができた。アセトン溶液 (1-10mol%) の分解では、アセトンの熱分解によって CH_3 、 CH などのラジカルが生成し、 CH_3 によってすすが発生し、 CH は水プラズマ由来の O ラジカルに酸化されて CO を生成することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Water plasmas system is favorable processing for waste treatment because of economical and safety plasma generation. The purpose of this research is to develop the portable waste treatment system using water plasmas with investigation of decomposition mechanism of organic wastes in the water plasma. For the decomposition of aqueous phenol by the water plasma, 1mol% phenol was drastically decomposed by the water plasma over a short retention time. Decomposition of acetone by water plasmas reveals that a large amount of CH_3 radical were generated, then leading to soot formation. In contrast, CH was oxidized by OH radical to produce CO .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：水プラズマ、熱プラズマ、大気圧プラズマ、廃棄物処理、HFC 分解、PFC 分解

1. 研究開始当初の背景

熱プラズマは、環境問題を解決するための先端基盤技術として期待されており、熱プラズマの応用技術に関する研究は多方面にわたっている。また、熱プラズマを用いた廃棄物処理システムとしては、多くの自治体に設

置されている灰溶融施設がある。灰溶融施設とは、都市ごみ焼却炉から排出される焼却灰や焼却飛灰に含まれる重金属類を不溶化し、ダイオキシン類を分解して無害化するための施設である。灰溶融では、熱プラズマが有する1万度以上の高温という特徴を活用して

おり、この高温を利用するという観点から熱プラズマを用いた廃棄物処理技術が広く展開されてきた。医療廃棄物の処理、低レベル放射性廃棄物の減容化は、熱プラズマを用いた廃棄物処理システムとして工業的に成功した例である。

熱プラズマは、大気圧下においてほぼ熱平衡状態にあるプラズマであるが、プラズマから輻射によって散逸するエネルギーを同じ機構で補うことは難しいので、厳密な意味での熱平衡状態は実現しにくい。ただし、中性粒子、イオン、電子の温度がほぼ等しく、組成も平衡状態に近いプラズマをつくることは比較的容易であり、これを局所熱平衡 (LTE) と呼んでいる。

熱プラズマは LTE 状態であると従来から考えられてきたが、トーチ壁近傍などの温度勾配や濃度勾配が大きい領域では、酸素、水素、窒素の解離反応が熱平衡状態からずれていることが明らかにされている。この非平衡性は、熱プラズマプロセッシングにおいて極めて重要な現象であるが、その複雑さや計測の難しさなどから、定量的に評価されている例は少ない。熱プラズマプロセッシングの今後の発展は、従来のように高温という特徴だけを利用した廃棄物処理ではなく、プラズマの化学的活性という特徴を生かして、熱プラズマの優位性を他の廃棄物処理システムに対して示すことにかかっている。

熱プラズマによる有害物質処理においては、プラズマの高温を利用して有害物質を高速で分解するだけでなく、プラズマの流れの状態による冷却過程も重要な役割を果たしている。分解後のガスを $10^5 \sim 10^6$ K/s 程度で急冷できるので、高温から一挙に常温までの冷却過程をプロセスとして活用して、有害な副生成物の発生を抑制できる。

また、他のプロセスよりもスタートアップやシャットダウンを迅速に行うことができること、ガスの使用量が少ないので排ガスシステムへの負担が小さいことという利点もあり、有害物質処理において熱プラズマを用いるプロセスには優位性がある。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマによる廃棄物処理の優位性（大量処理が可能、起動停止が簡単）を活用し、液体、気体それぞれの廃棄物に対応した新しいポータブル型廃棄物処理システムを開発することを目的とする。特に、大気圧下の直流放電によって水のみを用いたプラズマ発生システムを開発し、高温の水プラズマの物理化学的特色の解明と、水プラズマによる廃棄物処理という場で起こっている高温電離場中の反応機構を解明する。

水プラズマを大気圧下の直流放電によ

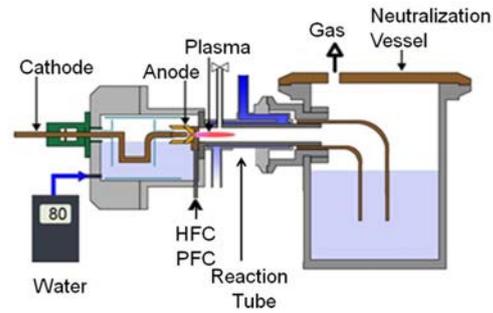


図1 フロン類分解用の水プラズマシステム

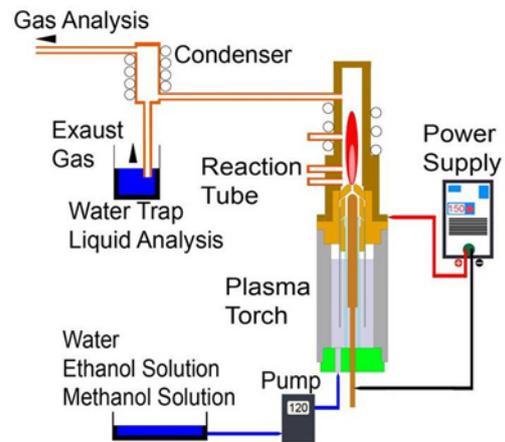


図2 液体廃棄物用の水プラズマシステム

って発生することに注目し、廃棄物処理に実際に適用できる長時間の安定な放電を可能とするシステムを作り上げる。学術的に重要な点として、プラズマによる廃棄物処理という場で起こっている高温電離場中の反応機構を解明する。

廃棄物処理への応用という点では、処理する物質の形態によってシステムが異なり、その分解挙動も違ったものになるので、ポータブル型処理システムとして気体、液体に対応できるシステムを開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 水プラズマの発生方法

直流放電を用いた水プラズマの特長は、他の手法に比べて出力の増大が容易である点、設備費が比較的廉価である点、アーク放電の技術は汎用性が高い点、被加熱物質の加熱が効率よくできるという点などが挙げられる。

このような利点がある反面、直流放電による水プラズマ発生では、電極の腐食を防止するために水蒸気以外のアルゴンや窒素などを使用する場合がある。また、水プラズマの

安定性は、電極に吹き込む水蒸気の温度による影響が大きく、高温の水蒸気を電極に吹き込まなければ安定したプラズマを得ることができないという制御面での困難さがある。さらに、通常の直流放電アークでは電極を保護するために冷却水を用いているが、冷却水に熱が大量に逃げってしまうため効率が悪い。

本研究では、冷却水を直接放電領域に吹き込み、プラズマガスとして使用する水プラズマ発生装置を開発した。この方式によって、プラズマガス用のポンプが不要となるだけでなく、冷却水による熱損失がなくなるため、90%以上の熱効率を得ることができる。

水プラズマトーチの陽極は銅製で、冷却水タンク上部まで伸びており、さらにその間に吸湿材が充填されている。冷却水は吸湿材の毛細管現象によって冷却水タンクから放電領域まで吸い上げられている。放電によって発生した熱は順次、陽極を伝わって冷却水を加熱し、定常状態に至る。

(2) 水プラズマによる気体廃棄物の分解

図1に示す水プラズマによる気体分解装置を用いて、HFC-134a (CH_2FCF_3)と CF_4 の分解実験を行った。アーク電圧を120-150 Vにし、プラズマガスとして用いる水の供給量を70-75 mg/sにした。プラズマを発生させた後に2分間維持させ、電圧変動が小さくなった後、HFC-134aあるいは CF_4 を陽極ノズルより6 mm下流の位置でプラズマ流に対して垂直に噴入した。なお、すべての分解実験は大気圧で行った。

ガスクロマトグラフおよび質量分析によって分解生成ガスの組成を分析して分解率を求めた。また、分解によって発生したHFを1 MのNaOH溶液により吸収し、中和滴定によってフッ素の回収率を求めた。

(3) 水プラズマによる液体廃棄物の分解

水プラズマによる液体分解装置を図2に示す。実験装置は水プラズマトーチ、有機物分解用反応器、プラズマ電源で構成されている。アセトン水溶液およびフェノール水溶液を液体の有機系廃棄物のモデルとして用いた。

放電領域の高温部分においてアセトンあるいはフェノールを分解し、反応器から排出される分解ガスをガスクロマトグラフと質量分析器によって測定して、分解率と回収率を求めた。また、全有機体炭素計を用いて生成液体中の全炭素量(TC)、全有機体炭素量(TOC)を測定した。なお、無機炭素量(IC)は検出限界以下であった。

4. 研究成果

(1) 水プラズマによるHFCの分解

フロンガスは20世紀中盤に冷媒や溶剤として大量に使用されていたが、現在は多くの

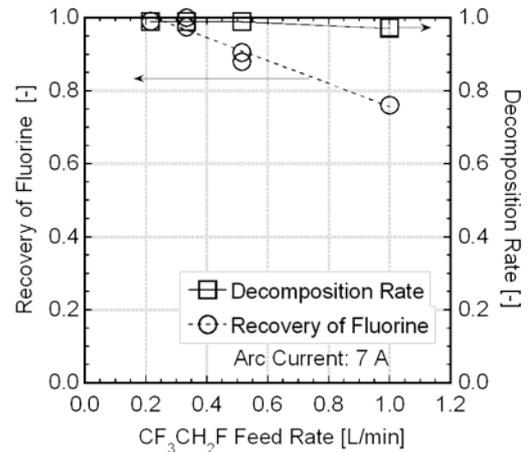


図4 HFC-134a分解率とフッ素回収率に対する供給量の影響

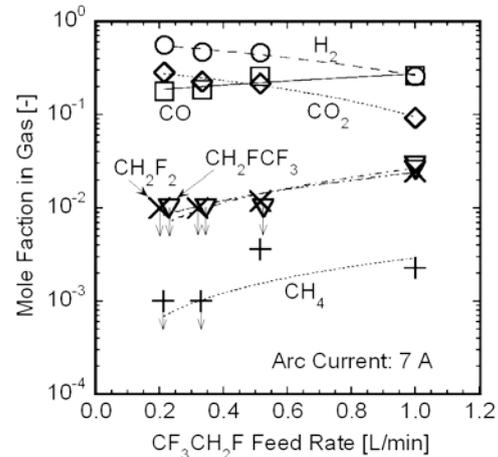


図5 HFC-134a分解生成ガス組成に対する供給量の影響

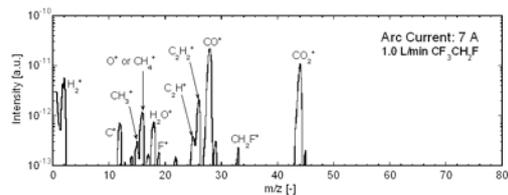


図6 HFC-134a分解生成ガスの質量スペクトル

フロン類の使用が中止され、回収および分解処理が行われている。フロン類は熱的・化学的に安定なので、効率よく分解する方法として熱プラズマ技術が期待されている。

分解率およびフッ素回収率に対するHFC-134a供給量の影響を図3に示す。アーク電流を7 Aとし、HFC-134aの供給量を0.215から1.0 L/minの範囲で変化させた。1.0 L/minで98%の分解率が得られているが、供給

量の増加によってフッ素の回収率が低下している。この HFC-134a の分解率とフッ素回収率の差は、分解後に副生成物が生成されていることを示している。

分解生成ガスのガスクロマトグラフによる定量分析結果を図 4 に示す。HFC-134a の供給量の増加によって H₂ や CO₂ が減少した。逆に、副生成物の CH₂F₂ や未分解の HFC-134a が増加した。供給量の増加によって分解における中間生成物の CH₂F や CF₃ などのラジカルが完全に分解されなくなるため、副生成物が生成されていると考えられる。

分解生成ガスの質量分析結果を図 5 に示す。HFC-134a の供給量を 1.0 L/min、アーク電流を 7 A にした場合の結果である。NIST データベースと比較すると、CH₂F のスペクトルは CH₂F₂ と CH₂FCF₃ のフラグメントである。すなわち生成ガスに副生成物として CH₂F₂ と未分解の HFC-134a が含まれていることが示されている。

(2) 水プラズマによるアセトンの分解

アーク電流を 7 A と一定し、アセトン溶液の濃度を 1-10mol% の範囲で変化させて、分解実験を大気圧で行い、分解生成ガスと液体の組成を分析した。プラズマガスとして用いるアセトン水溶液の供給量を 50-82 mg/s にし、アーク電圧は 110-130 V で実験を行った。

アセトン溶液の分解によって生成したガスの質量分析による結果を図 7 に示す。アセトン濃度が 1mol% の場合には、H₂、CO₂、H₂O、CO、C、CH₄ のピークが得られたが、10mol% では C₂H₂、HCOH、HCOOH や未分解アセトンのピークも検出された。これはアセトン濃度が増加に伴い、アセトンが十分に分解されなかったことを示している。

生成ガスをガスクロマトグラフにより定量分析したところ、図 8 に示すように、アセトン濃度の増加に伴い、H₂、CO₂、C₂H₂ は減少したが、CO と CH₄ は増加した。アセトン濃度の増加によって、プラズマ中に存在する炭素が増えたためである。なお、生成ガスの 65% 以上は H₂ であった。

アセトン溶液の分解によって生成した液体を TOC により分析した。分解に有効な水プラズマの高温領域におけるアセトンの滞留時間は約 1 ms であるが、このような短時間でも 10mol% のアセトンの TOC 分解率は 94% を得ることができた。なお、生成液体の pH は 3.9 であった。

アセトンは水プラズマ中の熱分解によって CH₃ ラジカルを生成し、さらに水プラズマの O ラジカルによる酸化によって CO や CO₂ を生成することが主な分解機構である。

(3) 水プラズマによるフェノールの分解

工場等から出る排水処理では特定の有機物

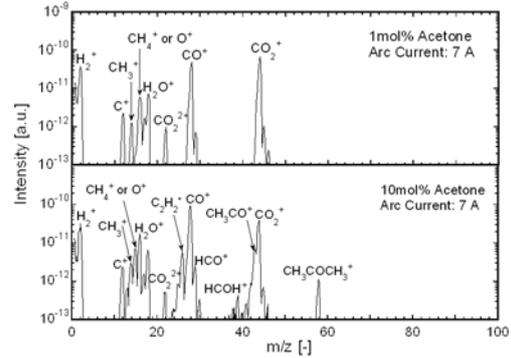


図 7 アセトン分解生成ガスの質量スペクトル

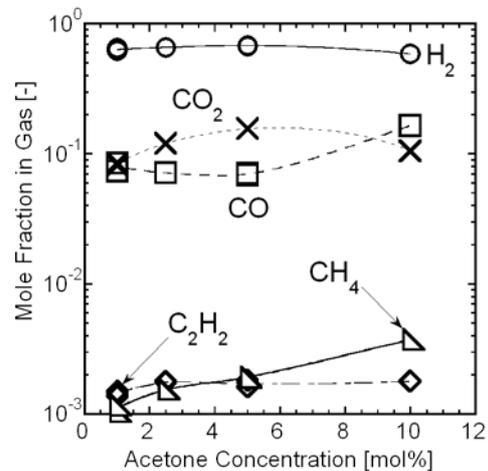


図 8 アセトン分解生成ガス組成に対する供給量の影響

を処理することが重要な課題となっている。微量でも極めて有害な環境汚染物質の問題が顕著化してきたからである。有機物を含む排水処理には生物的処理方法が広く利用されているが、生物的処理方法ではフェノールやトルエンなどの芳香族化合物が高濃度で含まれている場合には除去できない。そのために熱プラズマによる高濃度フェノール等の分解が期待されている。

フェノール水溶液を分解対象物質とし、アーク電流を 6 A から 8 A の範囲で変化させ、フェノールの濃度を 1mol% にし、アーク電圧を 110-130 V にコントロールし、大気圧で分解実験を行った。

アーク電流値を変化させた際に、フェノールの供給量、および生成した固体、液体、気体の割合の変化を図 9 に示す。フェノールは水溶液として放電領域に直接供給されるので、プラズマを発生するエネルギーに供給量が依存する。アーク電流の増加によって、フェノールの供給量が増加し、生成ガスと液体の量も増加した。なお、固体の生成はほとん

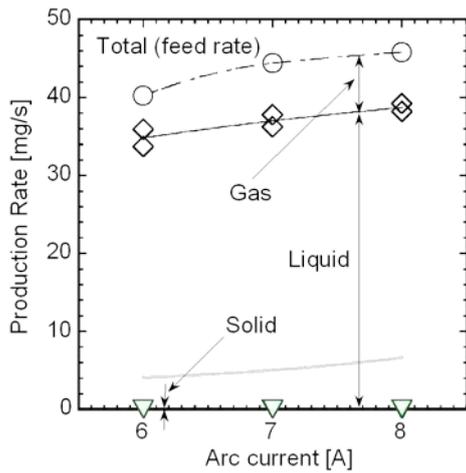


図9 フェノール分解によって生成したガス、液体、固体生成量に対するアーク電流の影響

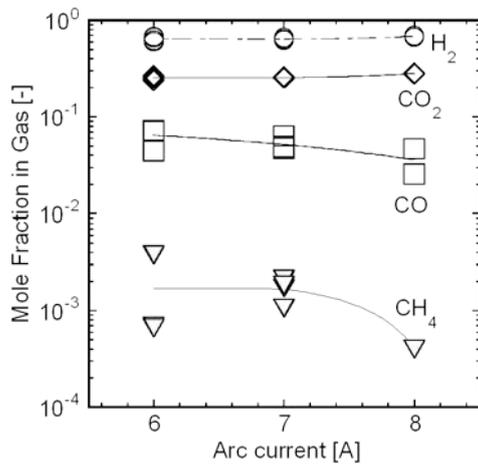


図10 フェノール分解生成ガス組成に対するアーク電流の影響

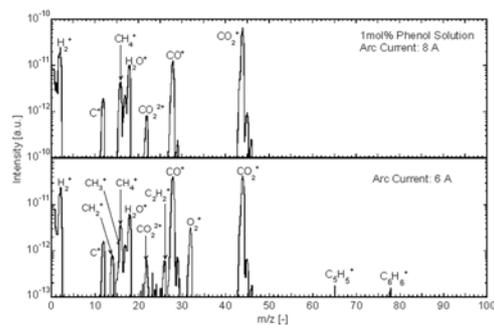


図11 フェノール分解生成ガスの質量スペクトル

ど無視できることから、フェノールは水プラズマによって完全に酸化されていると考えられる。

生成ガスをガスクロマトグラフにより定量

分析したところ、図10に示すように、アーク電流の増加に伴い H_2 や CO_2 が増加したが、 CO が減少した。アーク電流の増加によってプラズマ中に存在する O ラジカルが増加するためと考えられる。なお、生成ガスの65%以上は H_2 であった。

生成ガスの質量分析による結果を図11に示す。アーク電流が8 Aの場合には、 H_2 、 CO_2 、 CO 、 O_2 、 CH_4 のスペクトルしか得られなかったが、6 Aでは C_2H_2 、 C_2H_5 、 C_6H_6 のスペクトルも検出された。アーク電流の減少に伴いプラズマ温度が減少するため、フェノールが十分に酸化されなかったことが原因である。

生成液体におけるニクロム酸カリウムによる化学的酸素要求量(CODcr)の分析結果を図12に示す。水プラズマの高温領域におけるフェノールの滞留時間は約1 msであるが、このような短時間でCODcrを処理前の 10^5 mg/Lから84 mg/Lまで減らせることができた。なお、生成液体のpHは4.5であり、さらに銀鏡反応を示したことから、液体には副生成物として $HCOOH$ が含まれていると考えられる。水プラズマによるフェノールの分解は、他の方法と比べると短時間で高分解率を達成できる。

フェノールは水プラズマ中の熱分解によって CH_3 ラジカルを生成し、さらに水プラズマの O ラジカルによる酸化によって CO や CO_2 を生成することが主な分解機構である。

(4) まとめ

水プラズマは経済上および安全上優位な熱プラズマ発生方法である。本研究では、大気圧の直流放電の水プラズマによる有機系廃棄物の分解システムを開発し、その分解機構を明らかにした。水プラズマ中に存在している H ラジカルや O ラジカルによって、フロン類、アセトン、フェノールを効率よく分解できるので、水プラズマを用いるポータブル型廃棄物処理システムへの展開が可能となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計20件)

①Narengerile, M. H. Yuan, and T. Watanabe: Decomposition Mechanism of Phenol in Water Plasmas by DC Discharge at Atmospheric Pressure, Chemical Engineering Journal, 168 (3), p.985-993 (2011), 有

②Narengerile, H. Saito, and T. Watanabe: Decomposition Mechanism of Fluorinated Compounds in Water Plasmas Generated under Atmospheric Pressure, Plasma Chemistry

and Plasma Processing, 30 (6), p.813-829 (2010), 有

③M. H. Yuan, Narengerile, T. Watanabe, Ching-Yuan Chang: DC Water Plasma at Atmospheric Pressure for the Treatment of Aqueous Phenol, Environmental Science and Technology, 44 (12), p.4710-4715 (2010), 有

④渡辺隆行: 有害物質の分解・除去技術のための熱プラズマシステム, 化学工業, 61 (5) p.343-348 (2010), 有

⑤渡辺隆行: 熱プラズマによる有害物質処理システム, 機械の研究, 62 (4) p.391-398 (2010), 無

⑥Narengerile, H. Saito, and T. Watanabe: Decomposition of Tetrafluoromethane by Water Plasma Generated under Atmospheric Pressure, Thin Solid Films, 518 (3), p.929-935 (2009), 有

⑦H. Nishioka, H. Saito, and T. Watanabe: Decomposition Mechanism of Organic Compounds by DC Water Plasmas at Atmospheric Pressure, Thin Solid Films, 518 (3), p.924-928 (2009), 有

⑧渡辺隆行: 大気圧非平衡プラズマによるレアメタルの回収技術, マテリアルステージ, 9 (5), 76-79 (2009), 無

⑨渡辺隆行: 大気圧プラズマによる廃棄物処理システム, 活力経営, 373, p.10 (2009), 無

⑩渡辺隆行: 大気圧熱プラズマによる有害物質の分解・除去技術 -高周波熱プラズマの特性を活かした廃棄物処理-, クリーンテクノロジー, 19 (7), p.28-31 (2009), 無

⑪渡辺隆行: 熱プラズマによる環境対策 -熱プラズマの特長を活かした廃棄物処理への応用-, 静電気学会誌, 33 (3), p.109-114 (2009), 有

⑫渡辺隆行: 熱プラズマによる材料プロセッシング~非平衡プラズマとの違い~, 表面技術, 60 (6), p.365-370 (2009), 有

⑬渡辺隆行: 熱プラズマの非平衡性を利用するプロセスと高温を利用するプロセス, プラズマ・核融合学会誌, 85 (2), p.83-87 (2009), 有

⑭渡辺隆行: 有機系廃棄物のプラズマ処理による副生水素, クリーンエネルギー, 17 (11), p.33-38 (2008), 無

[学会発表] (計21件)

①(招待講演) 渡辺隆行: 環境調和時代のためのプラズマによる有害物質処理技術, 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会, 16p-ZC-2 (2010.9.16 長崎大学).

②(招待講演) T. Watanabe: Organic Waste Decomposition by Thermal Plasmas, Gordon

Research Conference (2010.7.14 Colby-Sawyer College).

③(招待講演) T. Watanabe: Decomposition of Hazardous Wastes by Water Plasmas, Abstracts of 10th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology, ICC-12, p.66 (2010.7.6 Jeju, Korea).

④(招待講演) T. Watanabe: Decomposition Mechanism of Organic Compounds by DC Water Plasmas at Atmospheric Pressure, Abstracts of Round Table in Characterization of Thermal Plasma for Industrial Applications, p.9 (2009.10.24 Alexandria, Egypt).

⑤(招待講演) T. Watanabe: Reactive Thermal Plasma Processing for Environmental Applications, ISPC-19 Pre-Symposium in Japan "Toward the Next Generation of Plasma Science and Technology", p.10 (2009.5.30 Kyoto University).

⑥(招待講演) 渡辺隆行, ナレンゲルン: 水プラズマによる廃棄物処理, 平成22年電気学会全国大会シンポジウム, 1-S1-10 (2009.3.17 明治大学駿河台キャンパス).

⑦(招待講演) 渡辺隆行: プラズマは環境問題を解決できる, プラズマ科学シンポジウム2009 (2009.2.3 名古屋大学豊田講堂).

[図書] (計2件)

①T. Watanabe: "Water Plasmas for Environmental Application", in Industrial Plasma Technology: Applications from Environmental to Energy Technologies, p.65-77, Wiley-VCH (2010).

②渡辺隆行: プラズマ活性種による廃プラスチックの表面洗浄, 「OHラジカル類の生成と応用技術 -特性・反応シミュレーションから環境浄化・衛生管理・製造プロセスへの応用まで-」, p.356-375, エヌ・ティー・エス (2008).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 隆行 (TAKAYUKI WATANABE)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
准教授
研究者番号: 40191770

(2) 研究分担者

中野 義夫 (YOSHIO NAKANO)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
教授
研究者番号: 30092563

清田 佳美 (YOSHIMI SEIDA)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
連携准教授
研究者番号: 60216504