

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310052

研究課題名(和文)水プラズマを新しい反応場として利用する廃棄物処理プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of Waste Treatment Process by Water Plasmas

研究代表者

渡辺 隆行(Watanabe, Takayuki)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40191770

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円、(間接経費) 4,530,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ中に豊富に存在するOHラジカル，酸素ラジカル，水素ラジカルを用いた廃棄物分解システムを開発した。このシステムは直流放電にて水のみから成る熱プラズマを用いて，有機系物質を分解するシステムである。排水処理を目的としたフェノール水溶液の分解，および難水溶性物質の1-デカノールをエマルジョンとした分解実験を行った。これらのプロセスは1万 のプラズマ中における分解プロセス，1千 程度における副生成物の再合成プロセスの反応機構に分けられる。有機物は水プラズマ中で迅速に分解されるが，その中間物質としてCHラジカルとCH<sub>3</sub>ラジカルの生成を確認し，これらが副生成物発生に重要な役割を果たすと考えられる。

研究成果の概要(英文)：A DC arc water plasma torch which is operated at atmospheric pressure by using evaporated cooling water as plasma forming gas directly. Since a large amount of H, O, and OH radicals are generated in water plasma, decomposition of hazardous materials and waste are accelerated in the treatment of water-soluble organic compounds. Since there are many water-insoluble organic wastes as well as water soluble organic waste, their decomposition was attempted in the present work. Reaction mechanism was investigated in the decomposition region with high-temperature over 10,000 K and the recombination region with 1,000 K. The intermediate products of CH and CH<sub>3</sub> radicals were identified, and their contribution on the decomposition mechanism was clarified.

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：熱プラズマ 水プラズマ 大気圧プラズマ 廃棄物処理 有機物分解

## 1. 研究開始当初の背景

廃棄物にはその処理が非常に難しいものが存在する。例えば、ポリ塩化ビフェニール(PCB)は製造と使用が厳しく禁じられているが、難分解性であるため無害化処理が難しい化学物質である。しかも、PCB特別措置法(ポリ塩化ビフェニール廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法施行令)により厳重な管理が義務付けられており、保管場所から動かすことも制限されている。通常の廃棄物処理のように処理場に運んで無害化することも困難となっている。

また、水資源の確保の観点から、排水処理も重要な環境問題である。ゴミ最終処分場や工場からの廃水にダイオキシン類が混入したり、内服用医薬品や塗り薬などの医薬部外品が下水処理場で処理されずに河川へ流出し、水中の生態系に対して影響を及ぼす問題が生じている。

これらの物質は従来の塩素やオゾンでは処理できない難分解性の有害有機物であることから、塩素(1.36 eV)やオゾン(2.07 eV)よりも酸化ポテンシャルが2.81 eVと高いOHラジカルによる処理が注目されている。オゾンや過酸化水素からのOHラジカル生成法が用いられているが処理効率が低く、省エネルギーで低コストのOHラジカルによる処理装置が求められている。

## 2. 研究の目的

高温(1万程度)の水プラズマを大気圧下の直流放電によって発生することに注目し、廃棄物処理の新たな産業展開を目的として、長時間の安定な放電を可能とするシステムを完成する。廃棄物処理への応用という点では、分解対象物質の形態によって処理システムや分解挙動が異なったものになるので、気体(基盤研究(B) H20-22で開発済み)に加えて、本研究では、様々な溶液やエマルジョンに対応できるシステムを開発する。

学術的に重要な点としては、プラズマによる廃棄物処理プロセスを新しい反応場として捉えることである。プラズマによる廃棄物処理では、1万の高温で起こっている分解に加えて、1千程度のプラズマ下流部における副生成物の再結合反応の抑制が重要である。これらの反応場における水プラズマの反応機構を解明し、水プラズマ中に存在するOHラジカル、酸素ラジカル、水素ラジカルを活用した有害物質の高効率分解と副生成物の抑制を達成する。

プラズマ中に供給された廃棄物分解の反応機構を明らかにするために、熱プラズマ中の複雑な化学反応を考慮した数値解析モデリングを開発し、水プラズマによる廃棄物処理プロセスという反応場で起こっている高温電離場中の反応機構を解明する。

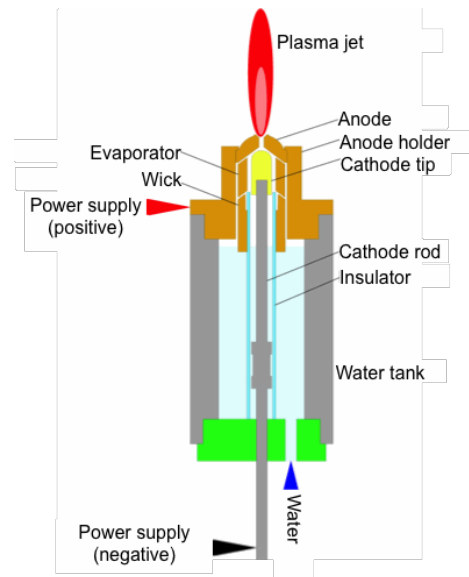


図1 直流アーク放電による水プラズマトーチ

## 3. 研究の方法

大気圧で発生する水のみを用いたプラズマ流を新しい化学反応場として捉え、水プラズマ中に存在するOHラジカル、酸素ラジカル、水素ラジカルを廃棄物処理プロセスに活用することを目的とし、水プラズマによる有害有機系物質の処理、数値解析および計測による水プラズマ中の反応機構の解明、水プラズマによるエマルジョン状物質の処理、大気圧水プラズマトーチの高効率化と長寿命化、水プラズマ中の廃棄物処理プロセスにおける反応機構の総括のサブテーマの研究を行う。

水プラズマの発生方法として、電極をアークの熱から保護するための冷却水を放電領域に直接吹き込み、プラズマガスとして使用する。この水プラズマ発生装置(図1)では陰極にハフニウムを用いており、強い酸化性の高温の水蒸気でも長時間の耐久性を有している。陽極は銅製で、冷却水タンク上部まで伸びている。また、吸湿材によって冷却水がトーチ上部まで吸い上げられている。アークによって発生した熱は主に陽極を伝わって冷却水を加熱し、吸湿材を通して陽極に達した冷却水がそのままプラズマガスとなり、水プラズマを定常的に発生する。この方式では冷却水による電極からの熱損失がなくなるため、90%以上の熱効率が得られる。さらにガスボンベなどの外部からの作動ガスの供給が不要となるので、通常の水だけでプラズマを発生することができ、可搬式の水プラズマ発生装置への展開も容易となる。

## 4. 研究成果

### (1) 水プラズマによる排水処理

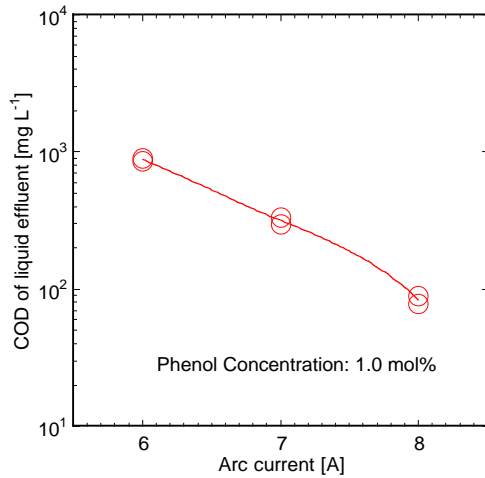


図2 水プラズマによる分解後のフェノール水溶液のCOD

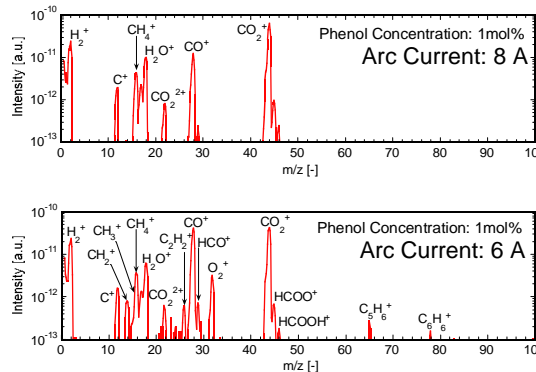


図3 水プラズマによるフェノール分解後の生成ガスの質量分析結果 (上: アーク電流 8 A, 下: アーク電流 6 A)

環境汚染物質の処理が重要な課題となっているなかで、最近では工場等から出る排水処理が特に問題となっている。微量でも極めて有害な環境汚染物質が含まれていることがあり、現在は有機物を含む排水処理には生物学的処理方法や活性炭処理が広く利用されている。しかし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従来の生物学的処理方法では対応できない。

直流アーク放電の水プラズマによってフェノール水溶液を分解し、処理後のフェノール水溶液のCOD (Chemical Oxygen Demand, 化学的酸素要求量)の値を計測した結果を図2に示す。分解に有効な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1msであるが、このような短時間でもフェノール水溶液の分解前の $10^5$  mg/LというCODを、アーク電流が6Aのときに99.1%、8Aのときに99.9%減少することができている。なお、分解後のフェノール水溶液のpHは4.5であり、さらに銀鏡反応を示していることから、

副生成物としてギ酸が微量に含まれていると考えられる。このプラズマ処理後のわずかなCODは、この微量のギ酸が原因であると考えられる。

水プラズマによってフェノール水溶液を分解し、そのときに発生したガスを分析することによって、フェノールの分解機構を明らかにすることができる。フェノール水溶液の分解生成ガスの質量分析による結果を図3に示す。アーク電流が8Aの場合には $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $O_2$ 、 $CH_4$ のピークのみが確認できることから、フェノールが完全に分解されていることがわかる。アーク電流を6Aに低下させると $C_2H_2$ 、 $C_5H_5$ 、 $C_6H_6$ のピークも検出されるようになり、フェノールが十分に酸化されなかったことが示されている。

以上の実験結果から考えると、プラズマ中では主にOラジカルによってフェノールが酸化され、フェノキシラジカルを経由して分解されることが主な反応ルートであると考えられる。一部はベンゼンを経由してギ酸やホルムアルデヒドが生成される反応ルートもある。

## (2) 水プラズマによる有機物の分解機構

直流アーク放電の水プラズマ発生方法では、エタノール、メタノール、アセトン、グリセリンなどの水溶液を用いてもプラズマを発生することができる。これらの水溶液を液体の有機系廃棄物のモデルとして、水プラズマによる水素製造の検討が行われている。

対象物質のひとつであるアセトンは分子内に $CH_3$ 基を2つ持っているので、分解機構における $CH_3$ 基の役割を調べることに適している。次に、グリセリンを有機系廃棄物の例として考える。グリセリンは分子内にOH基を3つ持っていることから、分解機構におけるOH基の役割を調べることに適している。

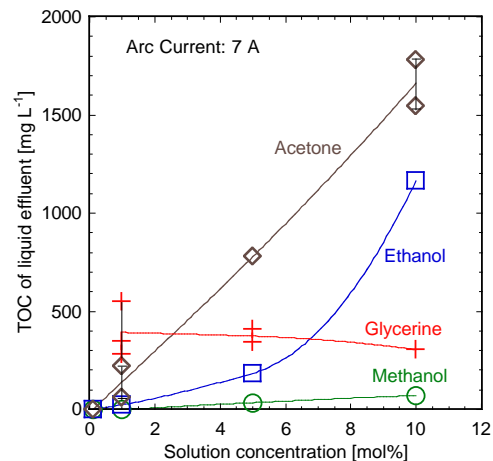


図4 水プラズマによるアセトン、グリセリン、エタノール、メタノール水溶液の分解後の液体のTOC

直流アーク放電の水プラズマによってアセトン、グリセリン、エタノール、メタノールの水溶液を分解し、処理後の TOC の値を計測した結果を図 4 に示す。通常は有機物の濃度が高くなると還元雰囲気が強くなるので分解率が下がり、TOC の値は高くなる。この図からわかるように、アセトン、エタノール、メタノールの濃度が高いほど TOC は大きくなるが、グリセリンだけは逆の傾向を示す。これはグリセリン濃度の増加によって、グリセリン由来の OH ラジカルが増加し、分解が進んでいるためである。このように、グリセリンの分解ではグリセリンから発生する OH ラジカルが重要な役割を果たしている。

アセトン水溶液の分解によって生成したガスをガスクロマトグラフィにより定量分析したところ、図 5 に示すようにアセトン濃度の増加に伴い  $H_2$ 、 $CO_2$  は減少しているが、 $CO$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$  は増加している。グリセリン濃度の増加によって、プラズマ中に存在する炭素成分が増えるためである。水プラズマによる有機物の分解では、このように酸化性の生成物と還元性の生成物が共存していることが特徴である。

次に、グリセリン水溶液の分解によって生成したガスをガスクロマトグラフィにより定量分析した結果を図 6 に示す。アセトンの分解と比べると、生成ガス中の  $CO_2/CO$  の値がグリセリンの分解のほうが高い値になっている。これは水プラズマ中におけるグリセリン分解の雰囲気、より強い酸化性になっているためであり、グリセリンから発生する OH ラジカルが分解において重要であることを示している。なお、アセトンの分解でもグリセリンの分解でも、生成ガスの 65% 以上は  $H_2$  であり、有機系廃棄物からの副生水素の製造が可能であることが示されている。

グリセリン水溶液の分解によって生成した液体を高速液体クロマトグラフィによって定量分析したところ、液体にはホルムアルデヒドやギ酸が含まれているが、グリセリン濃度の増加に伴い、ギ酸の濃度が増加し、ホルムアルデヒドの濃度が減少していることが示されている。この結果からもグリセリン由来の OH ラジカルによる分解が重要であることがわかる。

以上の実験結果をまとめると、水プラズマ中における有機物の分解機構が見えてくる。グリセリンは水プラズマ中の高温によって  $CH_2$  ラジカルと OH ラジカルを生成する。水プラズマからの O ラジカルと OH ラジカルに加えて、グリセリン由来の OH 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ルートである。

アセトン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  $CO_2$

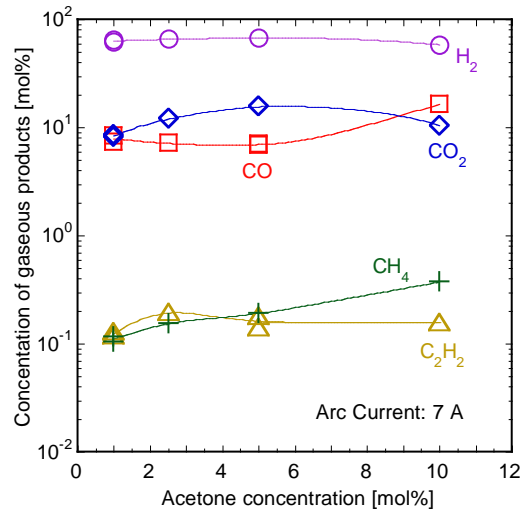


図 5 水プラズマによるアセトン水溶液分解後の生成ガスの組成

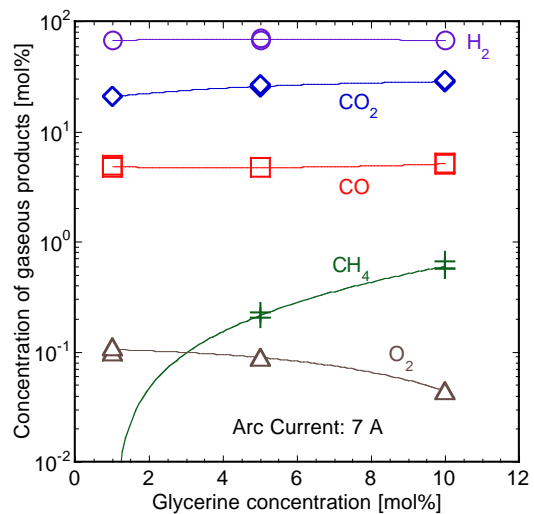


図 6 水プラズマによるグリセリン水溶液分解後の生成ガスの組成

を生成することが主な分解ルートである。なお、メタノールの分解では煤は発生しないが、アセトン、エタノールの分解では顕著な煤の発生が観測されている。これは高温中で生成した  $CH_3$  が起点となって煤を生成するためである。アセトン水溶液の分解によって生成したガスをガスクロマトグラフィにより定量分析したところ、アセトン濃度の増加に伴い、 $H_2$ 、 $CO_2$  は減少しているが、 $CO$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$  は増加している。グリセリン濃度の増加によって、プラズマ中に存在する炭素成分が増えるためである。水プラズマによる有機物の分解では、このように酸化性の生成物と還元性の生成物が共存していることが特徴である。

以上の実験結果をまとめると、水プラズマ中における有機物の分解機構が見えてくる。



グリセリンは水プラズマ中の高温によって  $\text{CH}_2$  ラジカルと  $\text{OH}$  ラジカルを生成する。水プラズマからの  $\text{O}$  ラジカルと  $\text{OH}$  ラジカルに加えて、グリセリン由来の  $\text{OH}$  ラジカルによる酸化によって  $\text{CO}$  や  $\text{CO}_2$  を生成することが主な分解ルートである。

アセトンは水プラズマ中の熱分解によって  $\text{CH}_3$  ラジカルを生成し、さらに水プラズマの  $\text{O}$  ラジカルによる酸化によって  $\text{CO}$  や  $\text{CO}_2$  を生成することが主な分解ルートである。なお、メタノールの分解では煤は発生しないが、アセトン、エタノールの分解では顕著な煤の発生が観測されている。これは高温中で生成した  $\text{CH}_3$  が起点となって煤を生成するためである。

#### 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 1 1 件)

1. Takayuki Watanabe and Narengerile, Decomposition of Glycerine by DC Water Plasmas at Atmospheric Pressure, Plasma Science and Technology, 査読有, Vol.15, No.4, 2013, pp.357-361.
2. TianMing Li, Takayuki Watanabe, Kaoru Ochi, and Koji Otsuki, Liquid Waste Decomposition by Long DC Arc under Atmospheric Pressure, Chemical Engineering Journal, 査読有, Vol.231, 2013, pp.152-162.
3. Sooseok Choi, TianMing Li, Takashi Nakayama, Koji Otsuki, and Takayuki Watanabe, Numerical Analysis of Temperature Distribution in Long DC Arc Thermal Plasma for Waste Treatment, Journal of Chemical Engineering Japan, 査読有, Vol.46, No. 3, 2013, pp.201-208.
4. Yu Nishio, Masaya Shigeta, Seiichiro Izawa, Yu Fukunishi, Numerical Study on Leading-Edge Receptivity to Freestream Vertical Vorticity, Journal of Fluid Science and Technology, 査読有, Vol.8, No.1, 2013, pp.136-145.
5. Takayuki Watanabe, Narengerile, and Hiroshi Nishioka, Role of  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$ , and  $\text{OH}$  Radicals in Organic Compound Decomposition by Water Plasmas, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 査読有, Vol.32, No.1, 2012, pp.123-140.
6. Sooseok Choi and Takayuki Watanabe, Decomposition of 1-Decanol Emulsion by Water Plasma Jet, Transactions of IEEE on Plasma Science, 査読有, Vol.40, No.11, 2012, pp.2831-2836.
7. Sooseok Choi and Takayuki Watanabe, Decomposition of 1-Decanol Emulsion by Water Plasma at Atmospheric Pressure, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol.406, 2012, 012003.
8. Masaya Shigeta, Time-Dependent 3-D Simulation of an Argon RF Inductively Coupled Thermal Plasma, Plasma Sources Science and Technology, 査読有, Vol.2, No.5, 2012, 055029.
9. 渡辺隆行, 水プラズマによる有害物質の分解システム, 日本伝熱学会誌, 査読無, Vol.51, No.216, 2012, pp.42-48.
10. 渡辺隆行, 多彩な魅力を持つプラズマプロセスング ~ 鶏ふんからエネルギーを取り出す ~, 畜産コンサルタント, 査読無, Vol.48, No.570, 2012, pp.40-41.
11. Narengerile and Takayuki Watanabe, Role of  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$ , and  $\text{OH}$  Radicals in Organic Compound Decomposition by Water Plasmas, Proceedings of 20th International Symposium on Plasma Chemistry, 査読有, 2011, EEC10.

[学会発表](計 2 4 件)

1. 渡辺隆行, 石井佑昌, 田中学, 水プラズマを用いた難水溶性有機物の分解機構, 化学工学会第 79 年会, 2014 年 3 月 19 日, 岐阜.
2. Masaya Shigeta, Numerical Simulation of Multiple Thermal Plasma Plumes from a Jet Array, The 12th International Conference on Fluid Control, Measurements, and Visualization, 2013 年 11 月 22 日, 奈良.
3. Yusuke Ishii, Manabu Tanaka, Sooseok Choi, and Takayuki Watanabe, Decomposition Mechanism of 1-Decanol Emulsion by Water Plasma at Atmospheric Pressure, 26th Symposium on Plasma Science for Material, 2013 年 9 月 2 日, 福岡.
4. Takayuki Watanabe, Thermal Plasma Processing for Environmental Application, International Conference on Green Energy and Technology, 2013 年 8 月 25 日, 北九州, 基調講演.
5. 李天明, 渡辺隆行, 越智馨, 大槻浩司, ロング DC アークによる液体廃棄物の分解, 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17 日, 大阪.
6. 茂田正哉, 熱プラズマ流動の非定常 3 次元シミュレーション, 平成 24 年度電気学会北陸支部シンポジウム「高気圧高熱流プラズマ応用における先端測定・数値解析技術」, 2013 年 3 月 6 日, 金沢, 招待講演.
7. 渡辺隆行, 水プラズマによる有機物の分解機構, 第 16 回オーガナイズド混相流フォーラム, 2012 年 12 月 7 日, 松山.

8. TianMing Li, Takayuki Watanabe, Kaoru Ochi, and Koji Otsuki, Liquid Waste Decomposition by Long Arc Plasma of Direct Current Discharge, 11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology, 2012年10月2日, 京都.
9. Koji Otsuki, Kaoru Ochi, TianMing Li, Sooseok Choi, and Takayuki Watanabe, PFCs Decomposition by Long-Arc Plasma under Atmospheric Pressure, 11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology, 2012年10月2日, 京都.
10. Masaya Shigeta, Numerical Investigation of DC Plasma Jet Effect on Thermofluid Field in a DC-RF Hybrid Plasma Torch by Three-Dimensional Simulation, The Ninth International Conference on Flow Dynamics, 2012年9月20日, 仙台.
11. 茂田正哉, DC-RF ハイブリッドプラズマ流の非定常3次元数値シミュレーション, 日本機械学会2012年度年次大会, 2012年9月10日.
12. Sooseok Choi and Takayuki Watanabe, Decomposition of 1-Decanol Emulsion by Water Plasma at Atmospheric Pressure, 12th European Plasma Conference, 2012年6月25日, Bologna, Italy.
13. 渡辺隆行, 熱プラズマによる廃棄物処理, 科学工学技術委員会特別講演会, 2012年4月21日, 東京, 招待講演.
14. 太田剛, 崔秀錫, 渡辺隆行, 大気圧直流放電による水プラズマを用いた難水溶性有機物の分解, 化学工学会第77年会, 2012年3月15日, 東京.
15. 和田康典, 茂田正哉, 伊澤精一郎, 福西祐, 気液二相噴流の混合過程に関するSPHシミュレーション, 日本機械学会東北支部第47期総会・講演, 2012年3月13日, 仙台.
16. Sooseok Choi, TianMing Li, Watanabe Takayuki: Thermal Plasma Characterization on Long DC Arc Discharge for Waste Treatment, Plasma Conference 2011, 2011年11月23日, 金沢.
17. Go Ohta, Sooseok Choi, and Takayuki Watanabe, Characteristic of Water Plasmas Generated from O/W Emulsion by DC Discharge under Atmospheric Pressure, Plasma Conference 2011, 2011年11月23日, 金沢.
18. Takayuki Watanabe, Decomposition Mechanism of Organic Compounds by DC Water Plasmas at Atmospheric Pressure, 3rd Round Table on Thermal Plasma for Industrial Applications, 2011年11月4日, Muldersdrift, South Africa, 招待講演.
19. 太田剛, 崔秀錫, 渡辺隆行, 大気圧直流放電による水プラズマを用いた液体廃棄物の処理, 熱工学カンファレンス, 2011年10月30日, 浜松.
20. 李天明, 崔秀錫, 渡辺隆行, ロング DC アークの変動現象の解析, 熱工学カンファレンス, 2011年10月30日, 浜松.
21. 渡辺隆行, ナレンゲルン, 大気圧の水プラズマによる有機物分解におけるラジカルの寄与, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月15日, 名古屋.
22. 李天明, 崔秀錫, 渡辺隆行, 廃棄物処理用の水プラズマの放電特性, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月15日, 名古屋.
23. Sooseok Choi, Sang Hee Hong, Dong-Wha Park, and Takayuki Watanabe, Thermal Plasma Technology for Non-Degradable Greenhouse Gases Treatment, 24th Symposium on Plasma Science for Materials, 2011年7月20日, 大阪, 基調講演.
24. Narengerile and Takayuki Watanabe, Spectroscopic Analysis for Organic Compound Decomposition Mechanism in Water Plasmas, 24th Symposium on Plasma Science for Materials, 2011年7月20日, 大阪.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 隆行 (WATANABE TAKAYUKI)  
九州大学・工学研究院・教授  
研究者番号: 40191770

### (2) 研究分担者

茂田 正哉 (SHIGETA MASAYA)  
大阪大学・接合科学研究所・准教授  
研究者番号: 30431521