

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420780

研究課題名(和文) 固体粒子表面連続改質を目的とする循環流動層型プラズマリアクターの開発

研究課題名(英文) Study on the particle reforming using a fluidized bed plasma reactor

研究代表者

小林 信介 (KOBAYASHI, Nobusuke)

岐阜大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30345920

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：3次元粒子のプラズマによる均一な表面改質が可能な噴流層型プラズマリアクターを新たに開発した。実験ではPP粒子を試料として用い、プラズマ条件や流動化条件が粒子表面改質に与える影響について濡れ性を指標として評価を行った。噴流層型プラズマリアクターを用いて3次元立体構造を有する粒子の均一な表面改質が可能であることが明らかとなった。粒子の表面改質は短時間の処理でも行われるが、処理時間を長くするほどさらに均一に改質可能であった。また粒子の表面改質は流動化開始速度に近いほど均一なプラズマ処理が行えることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The spouted bed type plasma reactor, which combined with a spouted fluidized bed and the plasma generating device, for the uniform and continuous surface treatment of 3-d particle was newly developed, and the effect of plasma condition, such as electrical voltage, and the fluidized conditions, such as fluidized velocity and the number of particles, on the performance of PP particles surface reforming with the reactor was evaluated. To evaluate the reforming performance, wettability of the particle before and after the plasma treatment was measured. It was also found that the PP particle surfaces are reformed uniformly by using the fluidized bed plasma reactor, and the surface reforming of the particles was immediately improved. The fluidized condition and plasma condition influenced on the particle reforming. It is also found that uniform surface reforming could be done at minimum fluidization velocity, but electrical voltage unaffected on surface reforming at all.

研究分野：化学工学

キーワード：プラズマ 流動層 表面改質

### 1. 研究開始当初の背景

大気圧下でのプラズマ装置が開発されて以来、様々な分野においてプラズマが利用されており、一般的に、物体に対してプラズマ処理を行うことにより、表面改質処理、表面のクリーニング、静電気除去といった様々な効果を与えられることが知られ、また物体表面にプラズマ処理を施すことにより、様々な機能を物質表面に付与可能であることが明らかとなっている。

現在の大気圧プラズマ装置は、ダイレクト型とリモート型に大別されている。ダイレクト型はプラズマ発生部に処理対象物を設置し、プラズマ処理を直接行う方法であり、処理可能物は一般的に薄く、均一な2次元平面に限られている。一方のリモート型は電極間で生成したプラズマをガス流で押し流し処理対象物に吹きかける方法であるため、比較的処理対象物の形状を選ばないという利点を有している。しかしながら粒子などの3次元構造を有する物体へのプラズマの均一照射は困難であり、プラズマ装置や粒子を回転させるなどの工夫が必要となっていた。そのため、本研究開発では粒子とガスの均一接触が可能な噴流層とプラズマジェットを発生させるプラズマノズルを一体とした噴流層型プラズマリアクターの開発を新たに行った。

噴流層型プラズマリアクターは噴流層とリモート型プラズマ装置を組み合わせた新しいプラズマ処理装置であり、噴流層下部よりプラズマジェットを投入することで粒子の流動化を行うと同時にプラズマ処理を行える装置である。そのため、処理対象粒子への均一、かつ連続的なプラズマ照射が可能となることから、粒子表面の均一改質が可能となっている。また、粒子の表面改質だけではなく、触媒粒子等を流動化媒体として用いる場合においては触媒と反応ガスのプラズマによる均一反応も期待ができる。しかしながら、噴流層を用いたプラズマリアクターに関する研究開発は皆無であり、噴流層プラズマリアクターにおける粒子の均一反応性やプラズマ条件が反応に与える影響については一切明らかになっていない。

### 2. 研究の目的

本研究開発では新たに流動層プラズマを製作するとともに、製作した流動層プラズマリアクターにおける粒子表面改質を行い、プラズマ条件や流動化条件が粒子表面改質に与える影響について明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

Fig.1 にプラズマ装置と噴流層を組み合わせた噴流層型プラズマリアクターの概略図を示す。また Fig.2 に粒子充填後の噴流層型プラズマリアクターの装置写真を示してお

く。処理対象粒子を投入する噴流層は内径 40 mm、長さ 250 mm のガラス製で、ガス導入部の内径は 12.6 mm、テーパは 60°の角度である。ガス導入部にシリコン栓を用いてプラズマ装置を挿入することで、プラズマジェットを用いて層内粒子の流動化を行っている。Fig.3 にリモート型プラズマ装置(プラズマジェット形成部)の概略図を示す。装置は、誘電体バリア方式のプラズマジェット装置で、直径 1.5 mm の銅製の棒を内径 1.5 mm、肉厚 0.6 mm の石英管でシールを施した電極を外径 7.2 mm (内径 6 mm) の枝付石英管に挿入し、石英管の外側に幅 20 mm の銅製シートが巻いてある。キャリアガスにはアルゴンを用い、枝付石英管よりガスを投入し、電極部を流通させることで、プラズマジェットを形成させている。銅製の棒および銅製シートには高周波電源(株)ハイデン製)が接続されており、高周波電源の電圧は、0 V から 15 kV まで可変可能であり、また周波数は 0 Hz から 100 kHz まで変えることができる。ただし、本実験における周波数は 20kHz で一定とした。

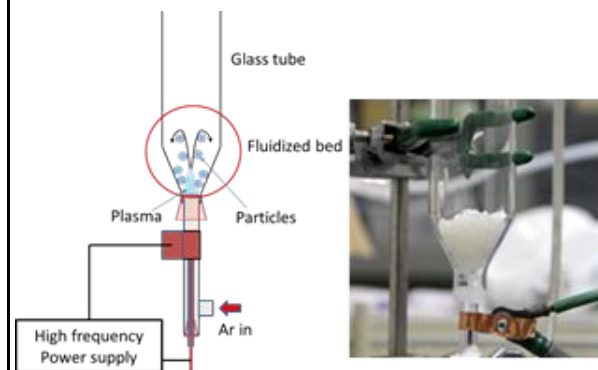


Fig.1.2 Schematic diagram and photo of spouted bed plasma reactor

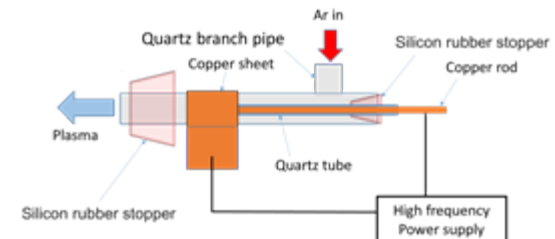


Fig.3 Schematic diagram of plasma jet device

本実験で用いた処理対象粒子(流動化粒子)には直径 3mm の真球 PP 粒子を用いた。PP 粒子の比重は、0.90 g/cm<sup>3</sup>、直径 3 mm の PP 粒子の一個当たりの平均重量は 0.0128 g/個、標準偏差は 0.0014 である。また、単位表面積当たりの粒子重量は 452.7 g/m<sup>2</sup> となる。実験では、PP 粒子を噴流層内に投入した。アルゴンガスを流通させることにより、粒子を流動させたのち、電極に電圧を印可させることでプラズマジェットを発生させている。

本実験では、アルゴンガス流量、電極間電圧、粒子充填量、およびプラズマ処理時間を変化させて実験を行った。アルゴンガス流量は、8 L/min から 40 L/min に変化させ、電極間電圧は、3 V から 9 V の範囲で実験を行った。粒子充填量については、PP 粒子を 30 個から 500 個で変化させた。また、ガス流量 30 L/min、電圧 5 V で一定に保ったまま、処理時間を 0 min から 30 min に変化させて PP 粒子のプラズマ処理を行った。

今回の実験においてはプラズマ処理の評価として処理前後の PP 粒子の濡れ性を用いた。粒子表面の接触角測定は困難であることから、プラズマによる表面の改質の程度については、PP 粒子を水に含浸させ、粒子への水の付着重量を測定することで濡れ性の評価を簡易的に行った。測定ではプラズマ処理を行った粒子 10 個を噴流層より取出し、粒子ひとつひとつを水に含浸させ、それぞれの粒子に付着した水の重量を測定した。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 噴流層型プラズマリアクター内のプラズマ状態

PP 粒子 300 個を充填した噴流層とした場合の流動化開始速度は、約 0.40m/s (流量 19L/min)で、流動化開始速度以上の流速において良好な流動が観測された。PP 粒子が充填されているため、プラズマの失活が懸念されていたが、アルゴンガスを導入し、電極に電圧を印可後にも層底部にプラズマが形成されており、粒子の充填により層上部付近においてもプラズマは失活することは無かった。また、プラズマを照射した状態においても流動化粒子の良好な流動は保たれており、プラズマ照射時における流動開始速度は、約 0.40m/s であり、プラズマ照射の有無により流動化開始速度の変化は確認されなかった。

##### 4.2 プラズマ処理粒子の濡れ性評価

Fig.4 にアルゴンガス流量 30 L/min、印可電圧 5 kV で一定とし、PP 粒子 300 個を充填した場合のプラズマ処理時間に対する単位表面積当たりの水付着重量を示す。粒子 300 個(約 3.84g)充填した場合の層高さは、約 2.8cm であった。プラズマ処理時間 0 min は未処理粒子を表しており、付着量は 9.3 g/m<sup>2</sup>、標準偏差は 3.0 であった。処理時間 0.5 min において、未処理粒子に対し、付着した水の重量は約 4.2 倍になっており、プラズマを照射することにより表面の濡れ性が向上し、粒子表面改質が進んでいることが明らかとなった。しかしながら、処理時間を 30 min まで長くした場合においても付着した水の重量変化は 0.5min 以降あまり見られなくなった。ただし、処理時間 0.5min 粒子の標準偏差 7.16 に対して処理時間 10 min の標準偏差は 4.73 に減少していることから、処理時間が短い場合には付着水重量にはバラつきが見られ、粒子の均一プラズマ処理ができていないと考

えられ、プラズマ処理時間を長くすることで均一な粒子改質が可能であると考えられる。ちなみに、噴流層を用いず、プラズマジェットで粒子一個を 3 min 炙った場合の単位面積当たりの付着水重量は 33.95 g/m<sup>2</sup> であり、噴流層型プラズマリアクターを用いて改質した粒子の濡れ性とほぼ変わらず、噴流層型プラズマリアクターにより 3 次元構造を有する粒子の均一プラズマ表面改質処理が可能であることが分かった。ただし、プラズマジェットでひとつひとつ処理を行った場合の標準偏差は 6.46 と噴流層で処理した場合に比べて大きく、噴流層を用いた場合の方が、バラつきが少なく均一な処理が可能であることが明らかとなった。

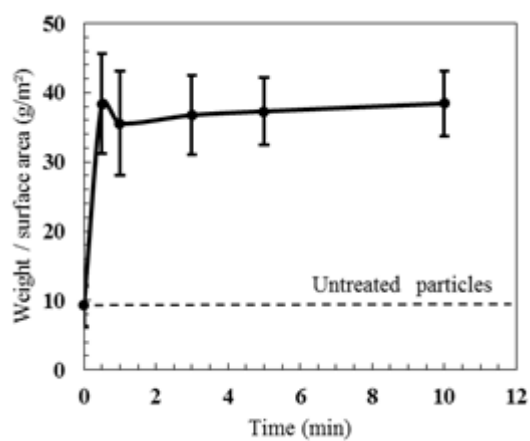


Fig.4 Effect of treatment time on wettability of PP particles  
(Adhesion amount of water on the particles by the time change.)

Fig.5 に印可電圧を 5 V、照射時間 3 min、PP 粒子 300 個を充填し、ガス流量を変化させた場合の付着水重量の変化を示す。ガス流量を変化することで流動状態も大きく変化し、ガス流量を大きくするとともに、流動状態も激しくなっている。対してガス流量を小さくすると、19 L/min 以下では粒子の円滑な流動は見られなくなった。ガス流量 20-30 L/min において、ガス流量を増加するとバラつきが大きくなっていることから、流動化開始速度に近いほど均一なプラズマ表面改質処理を行えることが分かった。ガス流量 35 L/min 以上では、粒子の動きが非常に活発となり、水の付着重量が減少していることから、プラズマ処理能力が低下していると分かった。また、18 L/min 以下の粒子が流動化しない状態では、水の付着重量が減少しており、プラズマ処理が不十分であったことから、粒子が複数堆積している場合には均一なプラズマ処理が困難であると考えられる。一方、粒子を流動化させることで、均一プラズマ表面改質処理が優位に行えることがわかった。

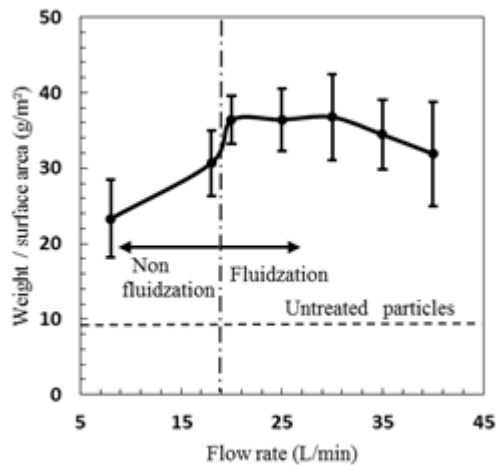


Fig.5 Effect of flow rate on wettability of PP particles  
(Adhesion amount of water on the particles by the flow rate change.)

Fig.6 にアルゴンガス流量を 30 L/min、印可電圧を 5 kV、照射時間 3 min で一定とし、PP 粒子の充填個数を変化させた場合の付着水重量の変化を示す。PP 粒子 100 から 500 個充填した際の水の平均付着重量はあまり変化が見られなかったが、100 個での標準偏差 6.3 に対し 500 個では 4.2 となっており、粒子を増やすほどバラつきが小さくなっていることが分かった。500 個導入した場合も粒子は円滑に循環しており、粒子充填量が増えるほど流動化開始速度は高くなるため、流動化開始速度に近いほど均一なプラズマ表面改質処理を行えると考えられる。PP 粒子 30 個導入した場合は、水の付着重量が減少していた。これは、層内での粒子の動きが大きくなりすぎ、逆に、プラズマによる粒子の表面改質効果が低下しているものと考えられる。

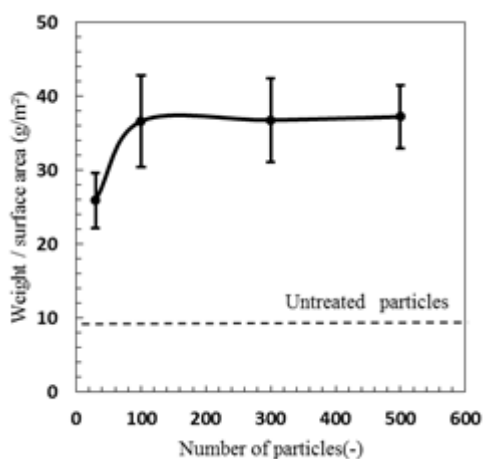


Fig.6 Effect of number of particles on wettability of PP particles  
(Adhesion amount of water on the particles by the number of particles change.)

Fig.7 にアルゴンガス流量を 30 L/min、照射時間を 3 min で一定、PP 粒子 300 個を充填し、印可電圧を 3 kV から 9 kV まで変化させたときの粒子単位表面積当たりの付着水重量を示す。また、印可電圧を大きくした場合の流動化状態には大きな変化は見られなかった。印可電圧により平均付着水重量にほとんど変化は見られず、標準偏差においても大きな変化は見られないことから、当該の実験における印加電圧範囲においては表面改質への影響はほとんどないものと考えられる。

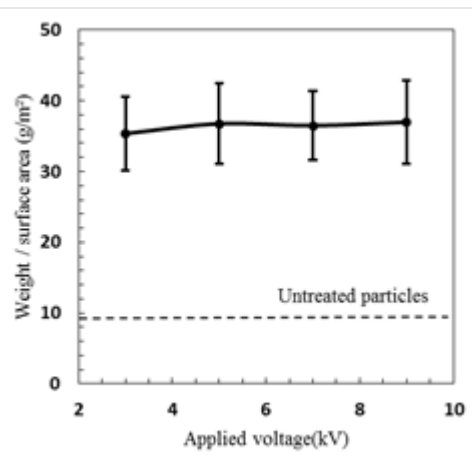


Fig.7 Effect of voltage on wettability of PP particles  
(Adhesion amount of water on the particles by the voltage change.)

プラズマ処理を行った物質を大気中に保管しておくとき大気中の水蒸気や酸素などの接触により物質表面が元の状態に戻ることが指摘されている。そのため、プラズマ処理粒子を大気中に一定時間放置し、放置後の濡れ性についても評価を行った。Fig.8 にアルゴンガス流量 30 L/min、印可電圧 5 kV、プラズマ処理 PP 粒子 300 個を充填し、粒子を一定時間放置した後の単位表面積当たりの水付着重量の変化を示す。0.5 min、3 min、10 min のどの粒子においても、プラズマ処理後 1 時間で水の付着重量が減少しており、時間が経過すると濡れ性は低下するものと考えられる。しかしその後は、24 時間経過した際も水の付着重量に大きな変化はなく、プラズマ処理による濡れ性は長時間維持され、表面改質状態が持続されていることが分かった。また、標準偏差の時間経過での変化は見られず、時間経過と改質のバラつきは関係しないと考えられる。

Fig.9 にアルゴンガス流量 30 L/min、印可電圧 5 kV、PP 粒子 300 個を充填しプラズマ処理を 10 min 行った時の噴流層の温度分布を示す。計測には赤外線カメラ FLIR T440 ((株)フリアーシステムズジャパン製)を用い、0-10min 後の噴流層の温度分布を撮影した。プラズマ処理前の噴流層中心温度は 25.3、10 min では 26.1 となっており、10 min プラズマを照射し続けていても層内はわ

ずか 0.7 しか上昇しておらず、温度に弱い物質に対しても連続的なプラズマ照射が可能であることが分かった。また、処理対象粒子の流動部についても 10min で 28 前後と低く保たれているため、処理対象粒子に熱的な損害を与えず、プラズマ処理を行えると考えられる。

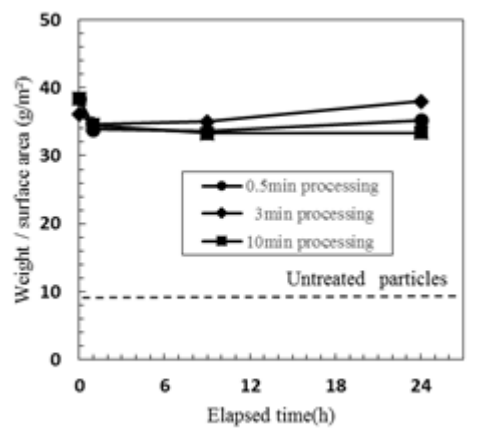


Fig.8 Effect of elapsed time on wettability of PP particle  
(Adhesion amount of water on the particles by the elapsed time change.)

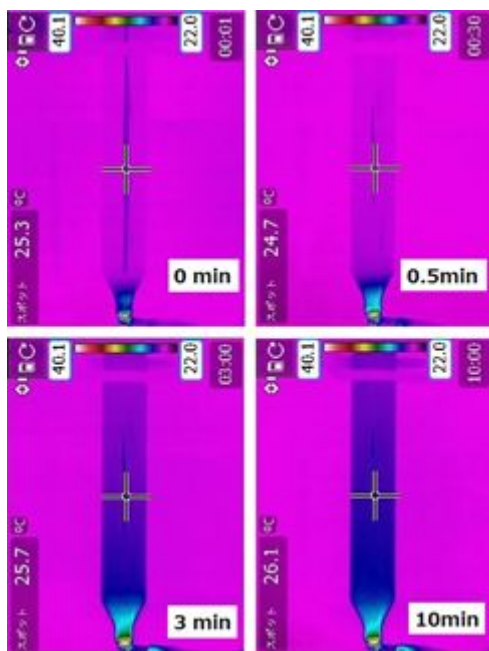


Fig.9 Temperature distribution of spouted bed plasma reactor (Temperature change by the time change.)

#### まとめ

プラズマ装置のノズルの先から噴き出すアルゴンプラズマジェットにより、粒子を流動化させると同時にプラズマ処理を行える噴流層型プラズマリアクターを新たに開発し、PP 粒子の表面改質実験を行い、以上の知見を得た。

1. 噴流層型プラズマリアクターにより 3 次元粒子の均一表面改質が可能であることが明らかとなった。また処理時間を変化させプラズマ処理を行った場合、PP 粒子の表面改質は 0.5 min 以上で向上し、処理時間を長くするほど粒子の均一処理が可能であることが明らかとなった。処理後の粒子の表面改質状態は初めの 1 時間で多少劣化するものの、それ以降は長時間持続されることが明らかとなった。
2. ガス流量を変化させた場合、流動化開始速度に近いほど均一なプラズマ表面改質処理を行えることが明らかとなった。また、非流動化状態では表面改質処理が弱くなることから、粒子を流動化させることによる均一プラズマ表面改質処理の優位性が示唆された。
3. 粒子充填量を変化させた場合においても、流動化開始速度に近いほど均一なプラズマ表面改質処理を行えることが示唆された。
4. 印可電圧を変化させた場合の粒子の濡れ性にはほとんど変化が見られず、印加電圧と表面改質の度合いには相関性がないことが示唆された。
5. 噴流層型プラズマリアクターを用いてプラズマ処理を行った場合、噴流層内の温度は処理前と比べて大きな変化が見られず、処理対象粒子に熱的な損害を与えず、プラズマ処理が可能であることが明らかとなった。

#### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 1 件)

小林 信介・花井 健吾・張 百強・板谷 義紀、噴流層型プラズマリアクターを用いた粒子表面改質、化学工学論文集、査読有 (2017) (掲載決定)

(学会発表) (計 2 件)

(図書) (計 0 件)

(産業財産権)

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

小林 信介 (KOBAYASHI Nobusuke)

岐阜大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30345920