

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630106

研究課題名(和文) PCB含有絶縁油の革新的無害化処理に向けたマイクロ波還元プラズマプロセスの創成

研究課題名(英文) Advanced dechlorinating process of PCBs by microwave-assisted hydrogen plasma

研究代表者

熊田 亜紀子 (Kumada, Akiko)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20313009

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、PCBの還元処理(脱塩素化処理)においてマイクロ波加熱/触媒プロセスに水素プラズマ作用を併用した新しい手法を提案し、単純な加熱分解法よりも、反応収率、反応速度を著しく改善できる水素還元反応プロセスの創成を目指したものである。

一連の実験を通じて、(1)還元反応に寄与する水素ラジカルは、触媒表面の気泡部で発生し、触媒表面近傍のPd粒上、もしくは発生した水素ラジカルが多孔体内部におけるPd粒表面まで拡散して起こる、(2)マイクロ波照射法としては生成水素プラズマサイト数と、水素ラジカルの消滅時定数を考慮した制御を行えばよいという知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In microwave-assisted dechlorination process of PCBs, the occurrence of hydrogen plasmas has considerable effect on the reaction yield and the reaction speed. From a series of experiments, it turns out that (1) hydrogen radicals are generated in bubbles, and attack PCBs molecule on reaction site of Pd/C catalyst and (2) the microwave-irradiation should be controlled effectively taking the generated hydrogen-plasma number and the lifetime of hydrogen radicals into account.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：絶縁油 廃棄物処理 水素還元プラズマ

1. 研究開始当初の背景

PCB 分子の塩素を水素に還元する水素還元反応の加熱手法としてマイクロ波照射を採用すると、反応速度、収率、効率が上がることが経験的に知られている。この機構の解明に研究代表者、及び連携者は長年取り組んできたが、近年、マイクロ波加熱を化学反応系に利用した場合、迅速均一な直接加熱、マイクロ波と相互作用をする物質のみの選択的加熱という熱的作用の長所に加えて、副次的にマイクロ波電界による水素プラズマが触媒近傍に発生し、プラズマ内に反応に寄与する活性種が作られるという非熱的作用が重畳していることを発見した。

図1に、溶液中における水素プラズマ発光の様子を示す。発光スペクトルを狭帯域バンドパスフィルタを用いて計測したところ、水素のバルマー系列のスペクトル線、および紫外領域の発光が見られた。バッファガスの窒素の発光スペクトル(337nm 近傍)は確認されなかったことから、このプラズマは、加熱された溶液中から発生した水素および絶縁油由来の蒸気(ベンゼンや、比較的分子量の小さい炭化水素)の気泡中におけるマイクロ波放電プラズマであると推定されている。

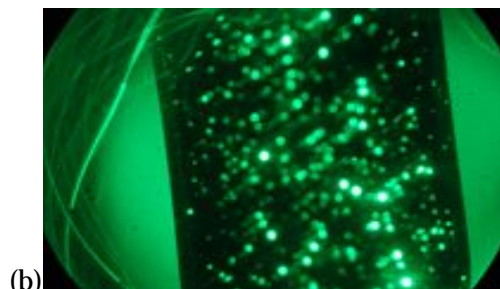
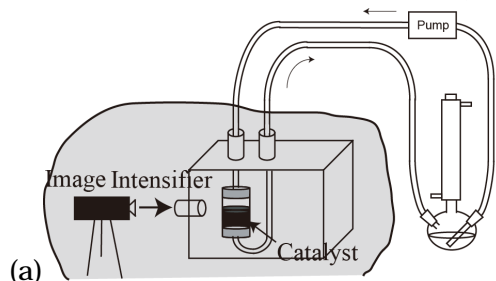


図1 マイクロ波加熱/触媒水素還元プロセスによる PCB 無毒化処理における水素プラズマ発光(a)測定装置概略図 (b) 発光の様子

2. 研究の目的

ポリ塩化ビフェニル(PCB)は、その優れた絶縁特性からかつてはコンデンサや変圧器など極めて多くの用途に用いられてきたが、その有毒性が露見し現在は製造・使用は禁止されている。「PCB 処理の推進に関する特別措置法」により処理年限が定まる中、大量の保管物を処理できるだけの非常に高い処理速度・分解効率を有する安全な処理法の確立が急務となっている。本研究においては、マイクロ波加熱-触媒併用水素還元プロセスにおいて発生する水素プラズ

マの特性を把握し、その還元力向上の方策を見出すことを目的とする。マイクロ波照射における「加熱作用」と「電界的作用」を切り分け、体系的に特性を把握する。平行して触媒設計へフィードバックを行い、PCB 処理プロセスの高速化、高効率・高収率化を図る。

3. 研究の方法

マイクロ波加熱-触媒併用 PCB 脱塩素化(無害化)処理において発生する水素プラズマの特性を把握する。反応プロセスは、絶縁油に微量(1%以下)に溶け込んだ PCB を処理対象としたもので、図2に示すようにイソピルアルコール(IPA)及び KOH を添加し、Pd/C 触媒下でマイクロ波加熱を行うことで、PCB 分子の Cl を H に還元し無害化するものである。IPA より発生した水素原子が過剰となると、副生成物として水素ガスが溶液内に微小気泡として発生する。この気泡にマイクロ波電界により水素プラズマが形成される。

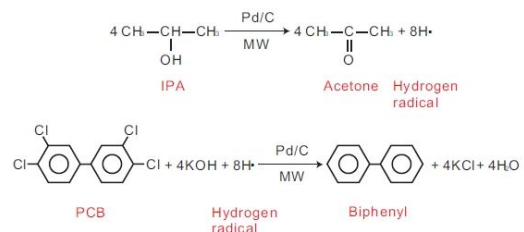


図2 PCB 脱塩素化反応

マイクロ波出力(マイクロ波の電界強度)を強くすると、水素プラズマサイト数の増加やその強度(電子温度)増加に伴う、紫外線および化学的活性種の増加が見込まれる。その一方で、活性炭ベース触媒の誘電加熱により、溶液そのものの温度が変化することが予想される。

本研究の目的は、この前者の「マイクロ波の非熱効果」を評価することに他ならないので、後者の「マイクロ波の熱効果」と切り分けのできる条件下で研究を行う必要がある。そこで、本研究においては、熱的条件を同一にしたうえでマイクロ波印加の条件(ON-OFF 制御によるピーク電界、休止時間の条件)を変更し、発生プラズマの電子温度、サイト数、及び、最終的な PCB の分解率を元に、最適条件を見出す。言い換えるならばプラズマによるラジカル種生成が最強となる条件の探索を行う。

あわせて、メソポーラスシリカ触媒の設計へフィードバックを行い、PCB 処理プロセスの高速化、高効率・高収率化を実現する。

4. 研究成果

マイクロ波照射下の水素プラズマ強度(電子温度)・頻度の測定を行った。水素プラズマの電子温度は、プラズマから放出されるの水素の 486nm と 656nm のスペクトル強度を測

定し、両者の非をとることで、電子温度を求めた。図3に電子温度測定装置を、図4にスペクトル比と電子温度の関係を示す。本研究で対象としているプラズマは局所熱平衡が仮定できるので、各温度において水素がどのような状態にあるか励起種粒子密度を計算した。図5に結果を示す。10000K程度では、水素分子のほとんどが解離し水素原子となっていることがわかる。

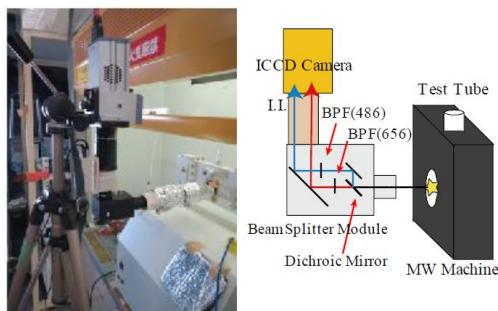


図3 電子温度測定装置

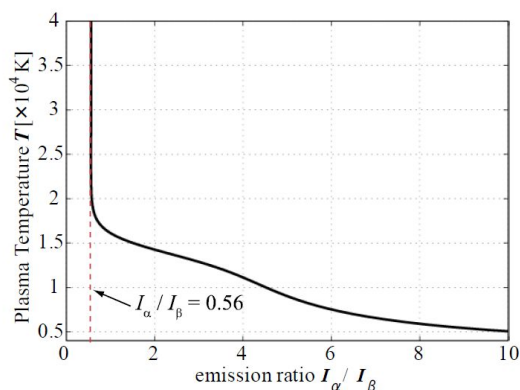


図4 発光強度比と電子温度の関係

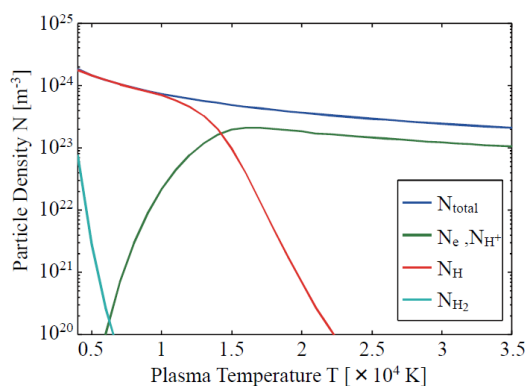


図5 プラズマ温度と粒子密度の関係

マイクロ波の熱的効果を切り分ける方法として、(A) ガス圧を変化させる(加熱状態は変わらず、放電の起こしやすさだけを変化させる)、(B) 外部冷却装置も備え温度条件を一定にする、(C) マイクロ波の On-OFF 制御によりピーク出力と休止時間を調整することにより、同じ消費電力でありながら、電界が強い時間帯を作る、という手法を導入し、測定を行った。

その結果、(B) の手法で取得した結果であるが、図6に示すように、経済性を考慮し

た装置サイズで上下できる出力範囲において、マイクロ波の電界強度を上昇させても、生成されるプラズマの電子温度に大きな差はみられなかった。その一方で、形成される水素プラズマの発光頻度(水素プラズマサイト数)は図7に示すように増大させる傾向がみられた。

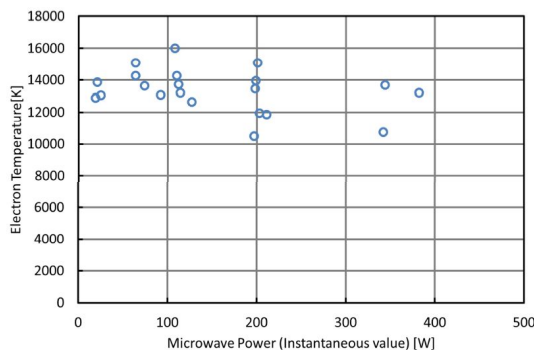


図6 マイクロ波の出力変化に対する電子温度の変化

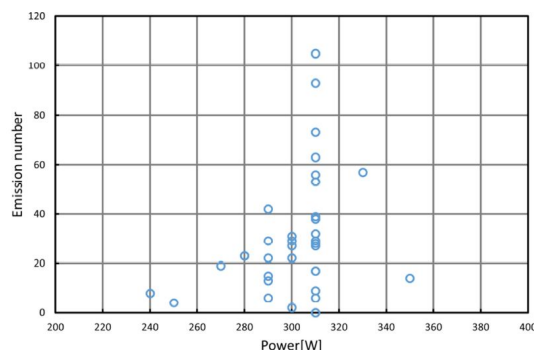


図7 マイクロ波の出力変化に対する発光数(プラズマサイト数)の変化

さらに、きめ細やかな ON-OFF 制御により、マイクロ波出力ピーク値と休止時間を制御することで、消費電力一定条件下で、マイクロ波出力強度を加減したところ、ON-OFF 時間の最適値があるという見通しが得られた。これは、脱塩素化反応に寄与する水素ラジカル数が、水素プラズマサイト数と、作成される水素ラジカルの消滅時定数とのかねあいにより決定されるためと考えられる。

並行して、触媒形状・構造の改良を試みた。メソポーラスシリカ触媒では発光が得られなかったが、一連の実験を通じて、還元反応に寄与する水素ラジカルは、触媒表面の気泡部で発生し、触媒表面近傍の Pd 粒上、もしくは発生した水素ラジカルが多孔体内部における Pd 粒表面まで拡散して起こるといふ知見が得られた。

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 1 件)

(1) Y. Inada, K. Abe, A. Kumada, K. Hidaka, K. Amano, K. Itoh and T. Ohno: Temperature of hydrogen radio frequency plasma under dechlorination process of polychlorinated biphenyls, Applied Physics Letters, 査読有, 105, 2014, 174102
DOI: 10.1063/1.4900844

〔学会発表〕(計 5 件)

H. Iwabuchi, S. Matsuoka, A. Kumada and K. Hidaka: Breakdown phenomenon across micrometer-scale surface gap under positive impulse, 68th Annual Gaseous Electronics Conference/9th International Conference on Reactive Plasmas/33rd Symposium on Plasma Processing, 2015.10.13, Honolulu (USA)

H. Iwabuchi, S. Matsuoka, A. Kumada, K. Hidaka: Influence of pressure on V-t characteristics across micrometer-scale surface gap, ICPIG 2015, 2015.7.27, Iasi (Romania)

K. Abe, Y. Inada, S. Yamaguchi, A. Kumada, K. Hidaka, A. Amano, K. Itoh and T. Oono: Plasma temperature measurement of hydrogen RF plasma in microwave-assisted reactor for dechlorination of PCBs, ISPC 2015, 2015.7.9, Antwerp (Belgium)

山口正太郎, 熊田亜紀子, 日高邦彦, 天野耕治, 大野高宏: マイクロ波照射下における PCB 脱塩素化反応, 平成 26 年度放電学会年次大会, 2014.12.6, 東京電機大学(東京都足立区)

阿部圭佑, 稲田優貴, 熊田亜紀子, 日高邦彦, 天野耕治, 伊藤鉦一, 大野高宏: マイクロ波照射 PCB 脱塩素化反応装置における水素プラズマ電子温度測定, 平成 26 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2014.8.22 信州大学(長野県松本市)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊田 亜紀子 (KUMADA AKIKO)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 20313009

(2) 研究分担者

()
研究者番号:

(3) 連携研究者

日高 邦彦 (HIDAKA KUNIHICO)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号: 9018099

天野 耕治 (AMANO KOUJI)

東京電力ホールディングス株式会社・
経営技術戦略研究所 技術開発部
PCB処理技術グループ
研究者番号: 70723419

原 賢二 (HARA KENJI)
北海道大学・触媒化学研究センター・准教授
研究者番号: 1033593