

非平衡プラズマを用いた廃棄物処理技術の研究

Study of Waste Treatment Technology by Non-Thermal Plasma

1. はじめに

当社はこれまで真空加熱分離方式を用いたPCB(ポリ塩化ビフェニル)の無害化設備を設計、製作してきた。PCBは発癌性など人体への悪影響が指摘されており、PCBを含む廃棄物は特別管理産業廃棄物として、国が定めた法律で厳重に管理されている。

当社がPCB無害化設備を実用化するに当たっては、まずPCB分離能力および排ガスの安全性を研究し、処理技術を確立することから開始した。その後、旧通産省の「難分解性有機化合物処理技術検討・評価委員会」の技術評価を経て、無害化設備を実用化するに至った。実用化の過程の中で、PCBのような有害化学物質の無害化の判定基準は、部材のPCB残留量0.5ppm(=mg/kg)以下や、排ガス中ダイオキシン類濃度0.1ng/m³以下など、高い有害物質除去能力と排ガスの安全性が求められることを経験した。今後も有害物質処理に関しては、環境の安全性を重視した傾向が続くと考えられ、有害物質の除去能力や分解能力が高く、安全に廃棄物を処理できる技術が求められている。

当社が開発した真空加熱分離方式は、PCBのような有害物質を含む廃棄物を真空下におくことで沸点を下げた状態とし、その状態で加熱することで有害物質を蒸発分離する方法である。しかし、真空加熱分離方式では有害物質を分離することはできるが、分解することはできない。そこで、廃棄物を分解する技術として、これまで培った真空技

術を生かすことのできる、プラズマを利用した廃棄物処理方法を考案した。減圧下にマイクロ波を照射すると非平衡プラズマが生成する。非平衡プラズマとは電子だけが高エネルギーとなった熱的に非平衡なプラズマで、高エネルギーの電子から生成したラジカル(活性で反応性の高い、短寿命の中間化学種一般の総称)が存在するため、廃棄物を分解することが可能である。

これまでの非平衡プラズマを用いた廃棄物処理は排ガス中の有害物質分解など、低密度で比較的負荷の小さい気体の処理等に限定されていた。そこで本研究では、液体の廃棄物として絶縁油を想定し、絶縁油を直接分解できる非平衡プラズマ分解装置を試作した。この装置を用いて絶縁油およびPCBを含む絶縁油の分解能力を調査した。

2. 廃棄物処理とプラズマ

プラズマを用いた廃棄物の処理は、大別して熱プラズマ(熱平衡プラズマ)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾と非平衡プラズマ(熱非平衡プラズマ)を用いた方法がある⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

熱プラズマとは、電離した原子核、電子、イオン等が高温の熱平衡状態にあり、ラジカルによる廃棄物の分解、および熱によるガス化、熔融が可能である。熱プラズマを用いた方法では、廃棄物を分解するだけでなくガス化、熔融が可能で、廃棄物の種類を問わず分解できる万能ともいえる能力を有するが、一方で非常に多くのエネルギーを必要

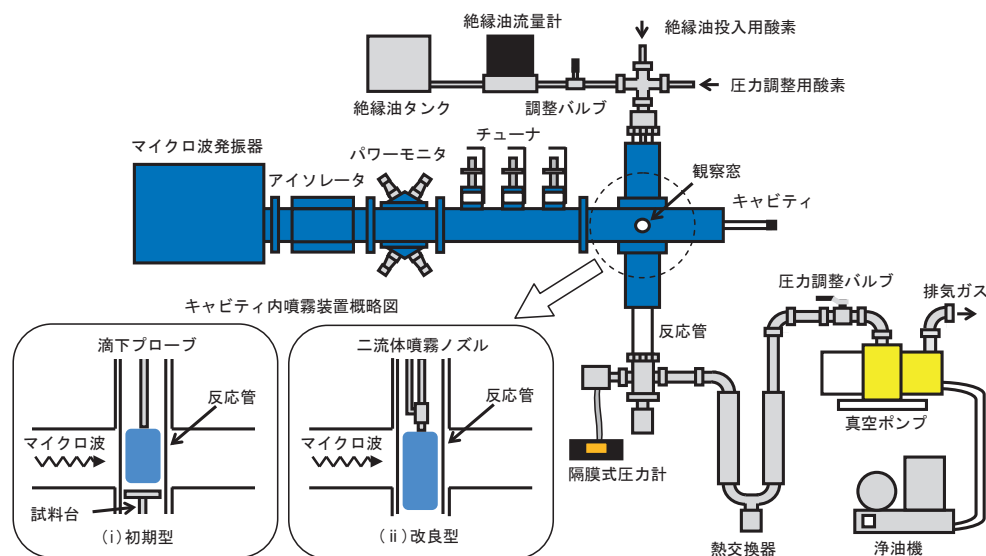


図1 分解装置概略図

※ 電力事業部 環境エネルギー技術部 プラントシステムG

とする。そのため、熱プラズマを利用した処理方法は、設備費およびランニングコストが大きくなる問題がある。

一方、非平衡プラズマとは、原子核、イオン等の重粒子が常温程度であっても、電子温度は数万度と、電子のみが高エネルギー状態となったものである。高エネルギーの電子は様々なラジカルを生み出し、廃棄物を分解するものと考えられる。また、燃焼と組合せた場合は、燃焼を促進する効果が期待できる。さらに、非平衡プラズマは熱容量の小さい電子のみを加熱するだけで生成が可能であり、熱プラズマと比較して小さいエネルギーで生成できる。そのため、廃棄物処理に利用した場合に設備費およびランニングコストを抑えることができる。

このように非平衡プラズマを利用することで、熱プラズマよりコストを抑え、一般的な燃焼処理よりも分解性能を向上させた廃棄物処理方法を開発できる可能性がある。

3. 研究の目的と手順

本研究は非平衡プラズマを用いた廃棄物処理装置を製作し、その処理能力を調査すること、および実用化に向けて処理能力を向上させることが目的である。そのために以下の手順で研究を実施した。

- ① 非平衡プラズマを用いた初期型分解装置を試作し、廃棄物として絶縁油およびPCB含有絶縁油を用いて分解能力を調査する。
- ② 実用化に向けてより処理能力の高い改良型分解装置を製作し、初期型と同様に分解能力を調査する。
- ③ 非平衡プラズマの効果を調査するために、分解中の発光スペクトルおよび分解後の排ガスを分析し、非平衡プラズマを用いない分解と処理能力を比較する。

4. 分解装置による実験

4.1 初期型分解装置による実験

(1) 実験方法

真空中にマイクロ波を照射すると非平衡プラズマが生成することは既存の研究から明らかであった。そこで、従来のPCB廃棄物を真空加熱分離処理する小型の処理装置に、マイクロ波発生装置を加えることで非平衡プラズマを生成させる装置を設計し、初期型分解装置を製作した。

初期型分解装置の概略を図1に、装置能力および実験条件を表1に示す。反応管内を減圧しマイクロ波を照射すると図2のような非平衡プラズマが生成する。今回の実験では非平衡プラズマを生成する気体は酸素、分解する廃棄物には絶縁油およびPCB含有絶縁油を用いて実験を行った。

当初は非平衡プラズマが生成する条件がわからず、生成したとしても不安定で廃棄物を投入することはできなかった。

試行錯誤の結果、図1の(i)に示すように、試料を供給する滴下プローブをプラズマ内にするこで、安定した廃棄物処理が可能となった⁽⁶⁾。

実験はまずPCBを含まない絶縁油を用いて絶縁油分解実験から開始した。実験は系内圧力および酸素量を一定にし、投入する絶縁油量を変化させて行った。

廃棄物である絶縁油はプラズマ内に滴下され二酸化炭素、水蒸気等の気体に分解されて系外に排出される。未分解の絶縁油は配管内に留まる。配管内の未分解絶縁油は、配管をヘキサンで洗浄し、ヘキサンとの混合液として回収する。そのヘキサンと絶縁油の混合液から、ヘキサンを蒸発させて残留した絶縁油の重量を測定し、未分解絶縁油量とした。

次にPCBを含む絶縁油を用いて、PCB分解実験を実施した。投入したPCB含有絶縁油のPCB濃度は20ppm(=mg/kg)である。PCB分解実験は絶縁油分解実験と同様に配管をヘキサンで洗浄することで、未分解のPCB含有絶縁油を回収した。その後、その未分解PCB含有絶縁油を分析しPCB濃度を求めた。

(2) 絶縁油の分解能力

初期型実験装置で絶縁油投入速度を変化させて投入速度と絶縁油分解率の関係を調査した。絶縁油分解率は以下の式(1)で求めた。ここでの分解率は、後述する排ガス基準分解率と区別するために未分解絶縁油基準分解率と表記する。

$$\alpha_i = \frac{M_i - M_u}{M_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここに、 α_i ：未分解絶縁油基準分解率(%)

M_i ：投入絶縁油量(g)

M_u ：未分解絶縁油量(g)

表1 実験条件

	初期型分解装置	改良型分解装置
系内圧力(絶対圧)	1.5 kPa	4 kPa
酸素流量	3 L/min	7 L/min
マイクロ波出力	700 W	700 W
排気能力	162 L/min	600 L/min



図2 非平衡プラズマの外観(酸素プラズマ)

初期型実験装置で絶縁油投入速度を変化させて投入速度と分解率の関係を調査した。図3に結果を示す。

絶縁油投入速度が7g/h以下と極微量の場合は投入した絶縁油は全量分解した。投入量を増加させると徐々に分解率は低下するものの、酸素比(投入酸素量と完全燃焼/分解に必要な酸素量の比)が1.0である76g/hを超えても分解率は80%程度を維持した。このことから、絶縁油は必ずしも二酸化炭素に分解させる必要はなく、酸素不足であっても煤や一酸化炭素に分解できる可能性が示された。

しかし、煤が発生する条件では、マイクロ波照射部に煤が析出することで反応管をマイクロ波が透過しなくなり、非平衡プラズマの生成ができなくなることが懸念される。実験後に反応管を観察したところ、煤はマイクロ波照射部には析出しておらず、分解反応に影響はなかった。このことから、本分解装置では酸素不足で煤が発生する条件でも問題なく分解可能であることが明らかとなった。

(3) PCB含有絶縁油の分解能力

PCB含有絶縁油を処理してPCB分解率を調査した。絶縁油投入速度が90g/h、その他の条件は絶縁油分解試験と同様である。

PCB分解率は(1)の未分解絶縁油基準分解率の計算と同様に投入PCB量と未分解PCB量から計算した。投入PCB量は、投入絶縁油量にPCB濃度(20ppm)を乗じて計算した。

未分解PCB量は、絶縁油分解実験と同様の方法で回収した未分解PCB含有絶縁油の重量に、未分解PCB含有絶縁油を分析して得られたPCB濃度を乗じて計算した。

その結果、PCB分解率は77%となった。同条件の絶縁油分解率が80%であったことから、PCB含有絶縁油を分解した場合は絶縁油とPCBの分解率に大きな差はなく、PCBが選択的に残留もしくは分解することがないことが明らかとなった。

4.2 改良型分解装置による実験

(1) 実験方法

前述の初期型分解装置は反応が断続的であり、処理能力も最大75g/h程度のため、実用化には反応の安定化と処理能力の向上が課題であった。

そこで、廃棄物供給方法の改良と投入酸素量の増加が必要であると考え、改良型実験装置を製作した⁽⁷⁾。これまでは廃棄物である絶縁油を非平衡プラズマ内に滴下して供給していたが、改良型では二流体ノズルで絶縁油を噴霧し供給できるよう図1の(ii)のように改良した。絶縁油を噴霧することで反応が連続的になること、加えて、絶縁油の粒子が微細化することで反応面積が増加し、分解率の向上と安定化が期待できる。また、より排気量の大きい真空ポンプに変更することで排気能力を強化し、より多くの酸素を投入できるように改良した。

実験は初期型分解装置と同様に、まずPCBを含まない絶縁油を用いて絶縁油分解実験から開始した。実験条件は表1に示す。実験は系内圧力および酸素量を一定にし、投入する絶縁油量を変化させて行った。次に、絶縁油分解試験で得られた実験結果を基に絶縁油投入量を決定し、PCB含有絶縁油を用いて実験を行った。

改良型実験装置では排気量の増強および投入絶縁油量の増加から、未分解の絶縁油が真空ポンプに流入することが懸念された。真空ポンプに流入した絶縁油は真空ポンプ中の作動油に混入するため分析できず、結果として実際の分解率より高い分解率になる可能性がある。そこで、真空ポンプの後に設置したサンプリングポートから排ガスを採取し、ガスクロマトグラフにより排ガス組成を分析して排ガス中の炭素量を計算して、式(2)を用いて排ガスの炭素量を基準にした排ガス基準の分解率をあわせて計算した。

$$\alpha_g = \frac{M_c - M_g}{M_c} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 α_g ：排ガス基準分解率(%)

M_c ：投入絶縁油量中炭素量(g)

M_g ：排ガス中炭素量(g)

今回のガスクロマトグラフによる排ガス分析は炭素数3以上の炭化水素を定量できない。また、ガス化しなかった炭素である煤はガスクロでは分析できない。そのため、排ガス基準分解率は実際の分解率よりも低く算定される。未分解絶縁油基準と排ガス基準の分解率の誤差を考慮した場合、未分解絶縁油基準は実際の分解率よりも高めに算定され、排ガス基準は実際の分解率より低めに算定されるため、実際の分解率は2つの分解率の間にあると考えられる。

(2) 絶縁油の分解能力

改良型実験装置で絶縁油投入速度を変化させて投入速度と分解率の関係を調査した。図4に結果を示す。絶縁油投入速度400g/hでは、未分解絶縁油基準で98%程度、排ガ

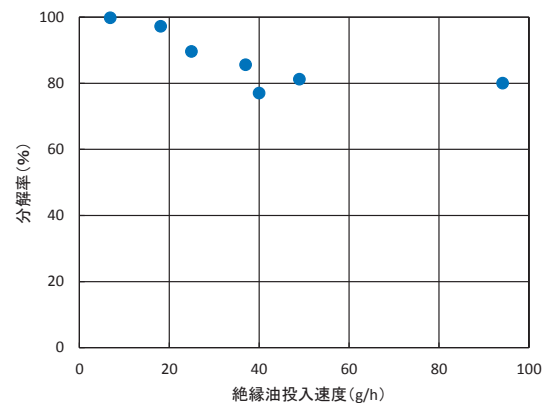


図3 初期型分解装置での絶縁油分解結果

ス基準で93%の分解率であり、それ以上絶縁油を投入すると分解率が低下する結果となった。初期型分解装置では20g/h程度から分解率の低下が始まっていることと比較すると、分解能力と安定性は大きく向上している。

また、絶縁油投入速度400g/hでの未分解絶縁油基準と排ガス基準の分解率の差は5%であり、2つの分解率の差は小さい。一方、400g/hを越える絶縁油投入速度では2つの分解率の差が大きくなる傾向がある。この原因として未分解絶縁油の真空ポンプ流入、煤の生成および定量できない気体の発生などが考えられるが、何れにしても絶縁油の分解が不安定になっていると考えられる。

絶縁油投入速度400g/hの場合の排ガス組成は、一酸化炭素、水素、アセチレン等の可燃性ガスが排ガス全体の85%を占めており、二酸化炭素は9%であった。残りの6%は今回の分析では定量できなかった。また、絶縁油投入速度400g/hで実験時の酸素比は0.45であり、酸素量は完全燃焼/分解に必要な酸素量の半分以下である。初期型実験装置で酸素比1以下の酸素不足の条件でも絶縁油を分解できる可能性が示唆されていたが、改良型分解装置でそれを実証することができた。

加えて、排ガス中に85%の可燃性ガスが含まれるということは、廃棄物のガス化装置としても効率の良い装置であり、排ガスのエネルギー利用も可能であると考えられる。

(3) PCB含有絶縁油の分解能力

PCB含有絶縁油を処理してPCB分解率を調査した。使用したPCB含有絶縁油はPCBを940ppm(=mg/kg)含む絶縁油である。絶縁油分解試験の結果から絶縁油投入速度が400g/hを超えると絶縁油分解率が低下することから、PCB含有絶縁油投入速度は400g/hとした。その他の条件は絶縁油分解試験と同様である。

改良型実験装置のPCBの分解率は95%程度と概ね絶縁油の分解率と一致した。このように、改良型分解装置においてもPCB含有絶縁油を分解しても選択的にPCBが残留もしくは分解することはないことが判明した。

4.3 分解実験のまとめ

初期型および改良型分解装置で絶縁油およびPCB含有絶縁油を分解した結果、非平衡プラズマ中に絶縁油を投入することで分解可能であり、PCBを含む場合も絶縁油と同様の分解率で分解が可能であることが明らかとなった。また、酸素比1以下の酸素不足の条件でも分解が可能であり、絶縁油を可燃性ガスに改質できることも明らかとなった。

5. 非平衡プラズマの効果調査

近年になって、燃焼場にマイクロ波等の電磁波を照射することで燃焼を制御しようという研究が報告され始めている⁽⁸⁾。

これらの研究はプラズマ支援燃焼と呼ばれ、実用化に向けて研究が始まったところである。改良型分解装置においては分解が連続的になり、燃焼に近い形態となったため、現象としてはこのプラズマ支援燃焼に近いものと考えられる。しかし、非平衡プラズマは原子、分子、電子等の粒子同士の衝突が少ない減圧下の方が生成しやすく影響が大きくなるため、本研究の分解方法は現在研究されている常圧下でのプラズマ支援燃焼よりも非平衡プラズマの効果が大きい分解方法であると考えられる。

初期型分解装置では非平衡プラズマ中に廃棄物である絶縁油を滴下していることから反応が断続的であり、非平衡プラズマ分解と表現して問題ないと考えられる。しかし、改良型分解装置では反応が連続的で、外見的には燃焼処理と同じ形態となり、絶縁油を単純に燃焼させても、同じ分解能力が得られる可能性がある。そこで、マイクロ波を照射し非平衡プラズマを発生させた場合と、マイクロ波を照射せず減圧下で燃焼させた場合を比較し、非平衡プラズマの効果を調査することとした。

5.1 非平衡プラズマの効果調査方法

マイクロ波を照射すると非平衡プラズマが生成し、マイクロ波の照射を停止すると非平衡プラズマは消失する。そこで、マイクロ波の照射の有無によって非平衡プラズマの生成を制御し、絶縁油の分解がどのように変化するか調査した。装置および実験条件は改良型実験装置の実験時と同様である。マイクロ波を照射する場合は、これまでの実験と同様の手順である。マイクロ波を照射しない場合は、マイクロ波を照射する実験と同様に、マイクロ波を照射して分解を開始する。その後マイクロ波照射を停止して、分解反応が継続している状態を燃焼状態とした。実験開始時のマイクロ波を照射した影響が残っている可能性があるため、今回はマイクロ波を停止して15分以上経過した後に測定を行った。

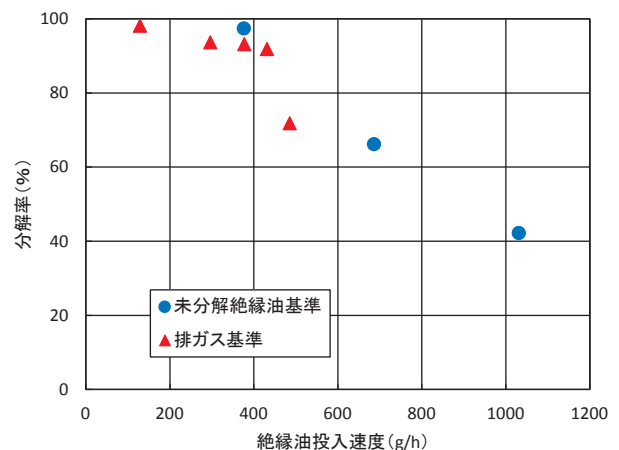


図4 改良型分解装置での絶縁油分解結果

(1) 排ガス調査

マイクロ波の有無によって排ガスの組成がどのように変化するか調査した。排ガスは真空ポンプの後に設置したガスメータを用いて流量を測定した。また、真空ポンプの後に設置したサンプリングポートから排ガスを採取し、ガスクロマトグラフにより排ガスの組成を分析した。

(2) 発光スペクトル調査

分光器を用いて反応中の発光のスペクトルを分析することで、反応場内にどのようなラジカルが存在しているか分析することができる。また、スペクトルの強度を比較することで、ラジカルの増減を比較することができる。

今回は波長200-830 nmの可視領域を対象としてスペクトル分析を行った。可視領域では主にOH、CH、C₂、H_α、O等のラジカルを測定することができる。これらのラジカルが非平衡プラズマの有無によってどのように変化するか調査した。測定は図1の観察窓に光ファイバの測定子を挿入し、反応の発光スペクトルを観察した。

5.2 非平衡プラズマの効果調査結果

(1) ガス発生量の変化

マイクロ波照射の有無による排ガスの変化を図5に示す。図5は絶縁油投入速度360 g/hの場合の結果で、絶縁油1 g当たりのガス生成比で示してある。マイクロ波を照射し、非平衡プラズマを生成した場合は、水素が50%、一酸化炭素が37%増加、二酸化炭素が27%減少し、ガス生成量合計では25%の増加となった。今回調査した絶縁油投入速度200-360 g/hの範囲では、非平衡プラズマを生成すると、可燃性ガスである水素、一酸化炭素およびその他炭化水素が増加、それとは逆に二酸化炭素が減少し、全体としてガス発生量が増加する傾向となった。この結果から、マイクロ波を照射して非平衡プラズマを生成して絶縁油を分解した場合は、生成しない場合と比較して分解能力が高いことが明らかとなった。

排ガス発生量が増加する原因としては、分解に寄与するラジカルが増加したことや反応温度が上昇したことなどから、炭化水素である絶縁油を低分子気体に分解する能力が高まったためと考えられる。

また、二酸化炭素が減少し、水素および一酸化炭素等の可燃性ガスが増加する傾向にある点については、ラジカル増加や非平衡プラズマによって反応プロセスが変化していることなどが考えられるが、これらの詳細なメカニズム解明は今後の研究課題である。

(2) ラジカルの変化

初めに酸素の非平衡プラズマのスペクトル分析結果を図6に示す。供給した酸素が電離して活性なラジカルであるOラジカルが生成していることがわかる。また、若干である

がOHラジカルも計測されている。H原子供給源がないため、通常生成しないと考えられるが、系内や真空ポンプに残留した水蒸気や絶縁油等から生成したと考えられる。

酸素の非平衡プラズマは絶縁油噴霧前に生成させるが、実験後に絶縁油噴霧を停止した場合も、この非平衡プラズマの状態に戻る。このように、絶縁油供給の有無に関わらず、非平衡プラズマは生成し反応場は維持される。廃棄物処理では廃棄物の発熱量の変化や、供給量の低下などが発生することが予想されるが、非平衡プラズマを用いることで、安定した処理が可能となる。

次に非平衡プラズマの有無による発光強度の違いを図7に示す。マイクロ波を照射し非平衡プラズマを生成した場合はOH、CH、C₂などのラジカルの発光強度が総じて増加する傾向にある。その中でも、OHラジカルの発光強度は30倍以上増加しており、著しい変化がみられる。OHラジカルは反応性が高く、分解反応に重要な役割を果たすラジカルであり、OHラジカルの増加が絶縁油分解率向上の一つの要因と考えられる。また、H_αやOラジカルはマイクロ波照射時のみ計測された。通常の燃焼では見られないラジカルが測定されていることから、通常の燃焼とは異なったプロセスで分解が進んでいる可能性がある。また、絶縁油投入時でもOラジカルが測定されていることから、酸素の非平衡プラズマは維持されているものと考えられる。

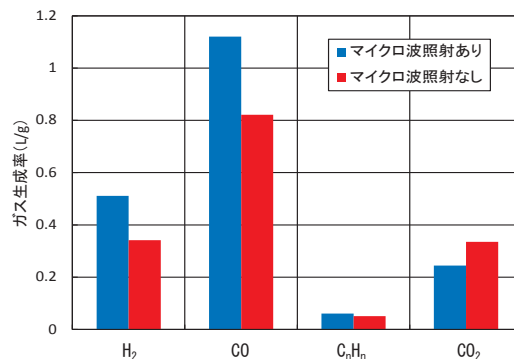


図5 絶縁油からのガス生成率

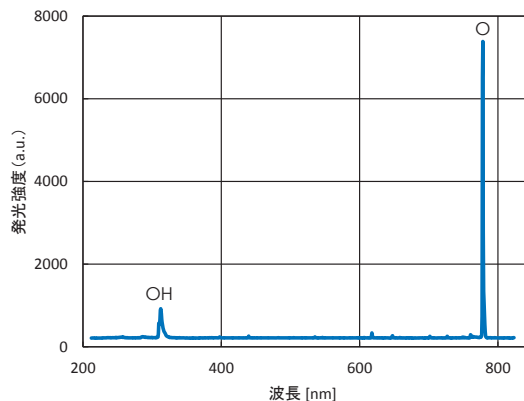


図6 酸素プラズマ生成時の発光スペクトル

6. 研究のまとめと今後の展望

マイクロ波を用いて非平衡プラズマを生成する分解装置を試作し、絶縁油およびPCB含有絶縁油の分解実験を行ったところ、絶縁油およびPCB含有絶縁油を液体の状態ですべて直接分解することが可能であった。また、絶縁油とPCBは同程度の分解率で分解できることが確認できた。

マイクロ波照射の有無によって非平衡プラズマの効果を調査したところ、非平衡プラズマを用いた分解は、非平衡プラズマを用いない場合と比較すると高い分解能力を有し、異なる反応プロセスである可能性が示された。加えて、排ガスに多くの可燃性ガスを含むことから、廃棄物から可燃性ガスを取り出すエネルギー変換技術としての応用も期待できる。

今後は、実用レベルの廃棄物処理能力を持った分解装置の開発を進めるとともに、反応機構の解明を進め、新たな廃棄物処理方法として実用化していく予定である。

参考文献

- (1) 松浦、谷口、牧田：「6相交流アーク放電の廃棄物処理への応用」廃棄物学会論文誌 vol.8 No.1 (1997)
- (2) 村田、長田、高橋、田頭：「PCB汚染物等のプラズマ溶融処理技術」新日鉄技報 No.382 (2005)
- (3) 岩尾、渡辺、天川、稲葉、西脇：「熱プラズマを用いた廃棄物処理の現状と新展開」プラズマ・核融合学会誌 vol.82 No.8 (2006)
- (4) チャング：「大気圧プラズマの物理と化学」プラズマ・核融合学会誌 vol.82 No.8 (2006)
- (5) Sasai, Jin-no, Satoh, Imai, Itoh：「Decomposition and Detoxification of DXNs Adsorbed on Various Solid Wastes by Microwave Plasma Treatment」Waste Management and the Environment III (2006)
- (6) 田中、山本、笹井、板谷：「マイクロ波プラズマを用いた難分解性廃液の直接処理」化学工学論文集 vol.36 No.6 (2010)
- (7) 田中、山本、板谷：「減圧下での非平衡プラズマ支援燃焼による廃油の直接処理」化学工学論文集 vol.37 No.5 (2011)
- (8) 佐々木、上杉、大野、大阪：「燃焼科学とプラズマ科学の融合－プラズマ支援燃焼－」日本燃焼学会 vol.51 No.158 (2009)

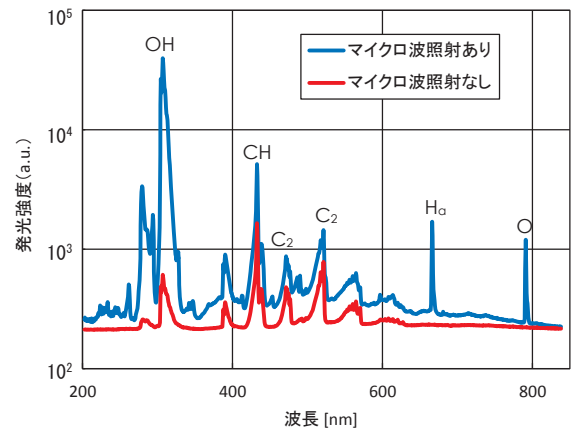


図7 絶縁油分解時の発光スペクトル