

平成25年度

「高エネルギー場を利用した廃棄物の
処理と有用物質への転換システムに関
する調査研究」
報告書

平成26年3月

東京工業大学 大学院理工学研究科化学工学専攻

関口 秀俊

一般社団法人 日本海事検定協会安全技術サービスセンター

萬崎 陸生

1. 研究目的

ビルジに代表される含油廃棄物やケミカルタンカーのタンク洗浄水などの廃棄物は有害な化学物質が含まれている可能性がある一方で、処理の方法によっては有用物質への変換やエネルギー回収が可能と考えられる。そこでこの研究では、プラズマ場や熔融塩場などの高エネルギー場を利用することにより、これらの廃棄物を小規模装置により安全に処理するだけでなく、一酸化炭素や水素などの有用物質への転換とさらにこれらを燃焼させてエネルギー回収をも可能とする処理システムの開発を目指し、このための基礎的知見を得ることを目的とする。

この研究における特色は、上述したようにプラズマ場や熔融塩場といった高エネルギー場の利用に他ならない。前者は、マイクロ波放電やアーク放電を利用することによりプラズマを発生させ、局所的に数千度以上の超高温場を形成させるものであり、これにより瞬時に触媒無しで廃棄物に含まれる炭素成分を熱力学的に安定な一酸化炭素や水素に変換できると考えられる。さらに廃棄物に含まれる無機物は安定な酸化物に、ハロゲンは容易に回収可能な水素化物に変換されると想定される。一方、熔融塩場は種類により数百度以上千度弱の温度を有する安定な液体であり、ここに触媒を懸濁させることで低温でも放電場と同様な反応が期待できる。特に熔融塩場は、太陽熱を集熱して熔融塩に与えこれを循環することで高温の反応場が構築できるため、クリーンなエネルギーを用いる反応システムの構築が期待される。

ここでは、このような特色ある 2 つの高エネルギー場の利用による廃棄物処理実験を行うと共に、反応機構を、数値計算を用いて解析し、これらから処理システム構築のための知見を得る。そして、これらの高エネルギー場の特徴と欠点、差異などを明らかにし、廃棄物の特性や含有物に適した処理システムの設計を行う。なお、得られた成果は学会等に広く公表し、これにより環境保全に貢献する。

2. 平成 25 年度の成果

平成 25 年度は、特にマイクロ波プラズマ場を用いた擬似廃棄物の処理実験を行った。以下にこの内容について述べる。

2-1. マイクロ波プラズマ

プラズマとは電離した気体で、電子、イオン、ラジカルの粒子を含み、これらの存在によりプラズマは反応高活性を示す。通常、プラズマを生成する方法としては気体放電が用いられる。放電によるプラズマの生成は電源の周波数により、直流放電、高周波放電、マイクロ波放電の 3 つに大きく分類できる。この中で、マイクロ波プラズマは、投入したエネルギーを導波管に接続された共振器により局所的に集中させてプラズマを生成させるもので、広い圧力範囲でプラズマの生成が可能である。この手法での大きな利点は無電極放電であることで、多くのガス種でプラズマを発生させることができる。また、放電管の構造が簡単で、電極の物質が混入しないために純度の高いプラズマが生成可能である。これまで水蒸気、空気、酸素などの様々な安定した気体を用いて大気圧マイクロ波プラズマが作成されている。

大気圧下でのマイクロ波プラズマは、ガス温度がおおよそ 4~5000℃程度、そして電子の温度はそれよりも高く、したがって非平衡プラズマに分類される。大気圧マイクロ波プラズマは、このような高いエネルギーを持つことから材料合成や廃棄物処理などに利用が検討されている。特に、廃棄物との反応においては、酸素がない状態でもプラズマの持つエネルギーにより熱分解が可能であり、また高温のためタールなどの副生成物も抑制できると期待される。

2-2. 実験

本実験では、マイクロ波により窒素をプラズマ化し、その場に廃棄物を模擬するものとしてセルロースの粒子を導入し、その反応挙動を調べた。実験装置の概略図を Fig.1 に示す。実験装置はマイクロ波発生装置、プロセスガス導入部、試料導入部、反応器部分、回収部分から構成される。マイクロ波発振装置は電源部、発振部、導波管、共振部から構成され、電源の発振周波数は 2.45GHz、最大出力は 2.5kW である。発振部で発生したマイクロ波は導波管を通して共振部に送られる。放電を安定させるため、窒素ガスは接線方向から導入し、旋回流を形成しつつ反応管へ入る。反応管は内径 9mm、外径 11mm の石英管である。セルロース粒子は、粉末供給装置により窒素をキャリアガスとして放電部分に供給した。生成ガスは、反応器出口部分が高温のため、熱交換器により冷却した後にサンプリングポートから一部を採取して、TCD 検出器を持つガスクロマトグラフにより分析した。

マイクロ波プラズマを作成する手順は、(1)反応器にアルゴンのみを流し、マイクロ波電力を入力し、点火装置のよりアルゴンプラズマを作成、(2)プラズマの生成を維持しながら入力電力を増やしつつ窒素ガスをアルゴンガスに混合、(3)プラズマが安定したところで、徐々にアルゴンの流量を減少させ、最終的に純窒素ガスのプラズマを作成、である。これ

らの操作では、常にプラズマからのマイクロ波の反射波がゼロとなるようにスタブチューナーを調整した。

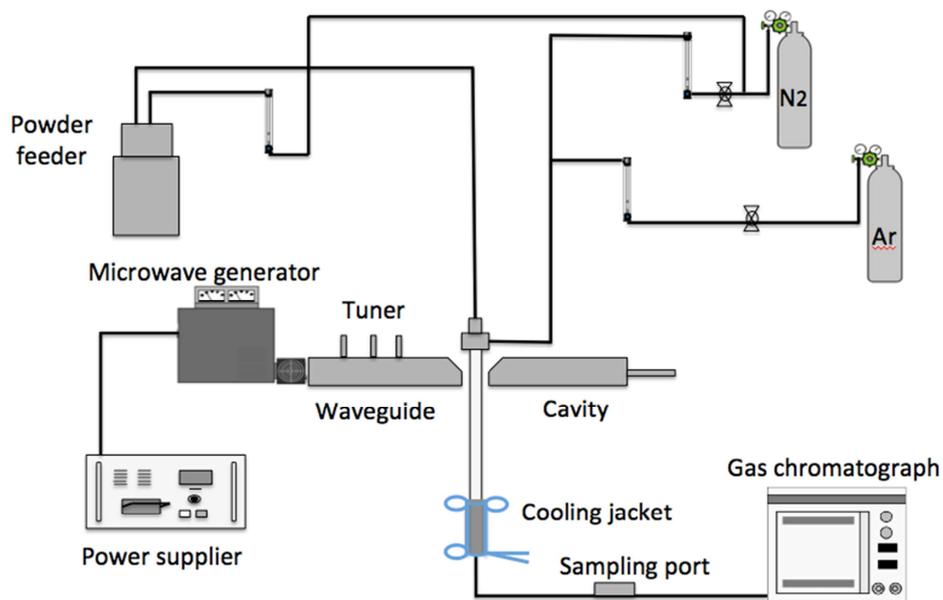


Fig.1 Experimental setup

放電の様子を Fig.2 に、安定な窒素プラズマが生成する条件探索の結果を Fig.3 に示す。窒素ガス流量は約 5L/min、電力は 0.4kW 以上のときプラズマの作成が可能であった。また流量が少なく電力が高いと石英管が熔融してしまい安定なプラズマは作成できなかった。電力は高いほど、ガス流量が低いほど放電は明るくなり、アルゴンガスのみでは紫色を示すが、窒素を入れると色が薄くなるように観察された。



Fig.2 Microwave Plasma
(N₂: 5L/min、Power: 0.6kW)

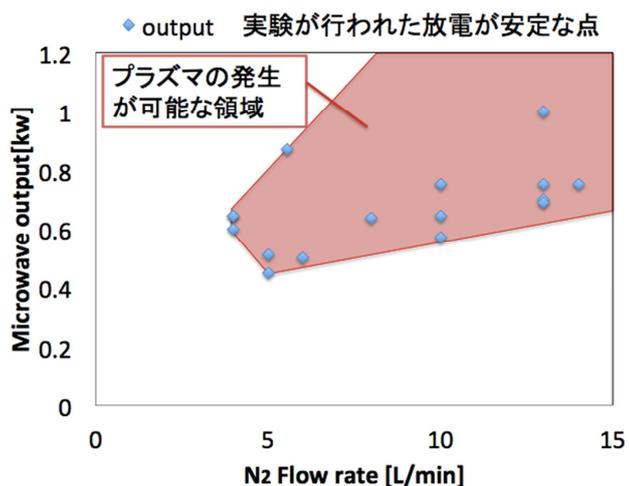


Fig.3 Conditions for stable plasma generation

2-3. 結果および考察

窒素流量とセルロース導入量をそれぞれ、10L/min、0.23g/min で一定にしたときの、マイクロ波電力に対する導入したセルロースに含まれる H、C、O ごとの水素ガスと一酸化炭素の転化率を Fig.4 に示す。ここで、転化率は以下のようにセルロースの元素組成を考え、定義した。

- Conversion of hydrogen in Cellulose = $\frac{\text{Mole of hydrogen in product}}{5 \times \text{Mole of cellulose in}}$
- Conversion of CO to C in Cellulose = $\frac{\text{Mole of CO in product}}{6 \times \text{Mole of Cellulose in}}$
- Conversion of CO to O in Cellulose = $\frac{\text{Mole of CO in product}}{5 \times \text{Mole of Cellulose in}}$

これより、マイクロ波電力の増加に伴って合成ガスの転化率が上がることがわかる。また、マイクロ波出力に対する一酸化炭素と水素の生成量の比（モル基準）を Fig.5 に示す。マイクロ波電力を増加させても、一酸化炭素と水素の比率はほぼ一定である。これは、マイクロ波プラズマによるガス化反応は、マイクロ波電力にかかわらず同じメカニズムで進行するためと推測される。

マイクロ波出力に対するセルロースのガス化率を Fig.6 に示す。ガス化率は以下の式で定義した。

- Gasification ratio = $\frac{28 \times \text{Mole of CO} + 2 \times \text{Mole of Hydrogen}}{\text{Mass of Cellulose in}} \times 100\%$

図よりガス化率はマイクロ波電力の増加に従って、大きくなることがわかる。

電力を 0.75kW に固定し、バイオマスの供給量を 0.12~0.23g/min で変化させたときの水素と一酸化炭素の転化率を Fig.7 に、一酸化炭素と水素の比率を Fig.8 に表す。水素と一酸化炭素の生成量はバイオマスの投入量にかかわらずほぼ一定度で、比率もほとんど変化がない。これはガス化反応に必要なエネルギーに比べて導入したマイクロ波電力が十分に大きいためであると考えられる。

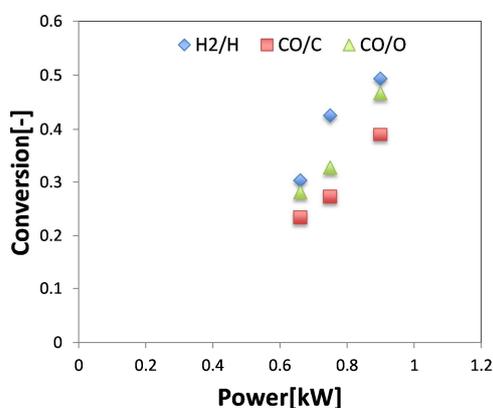


Fig.4 Effect of input power on selectivity of H₂ and CO

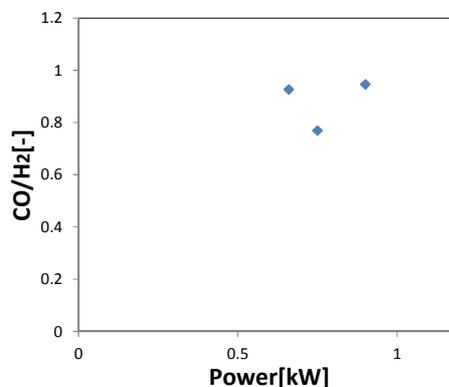


Fig.5 Effect of input power on the ratio of CO to H₂

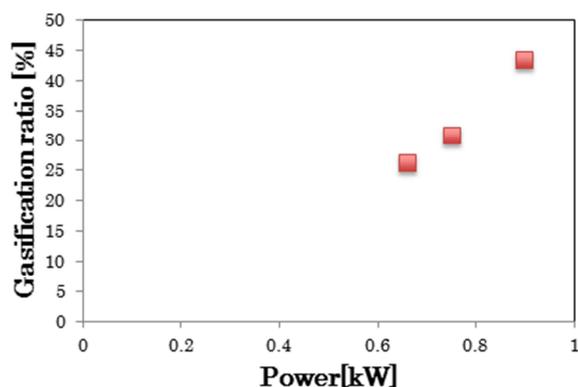


Fig.6 Effect of input power on gasification

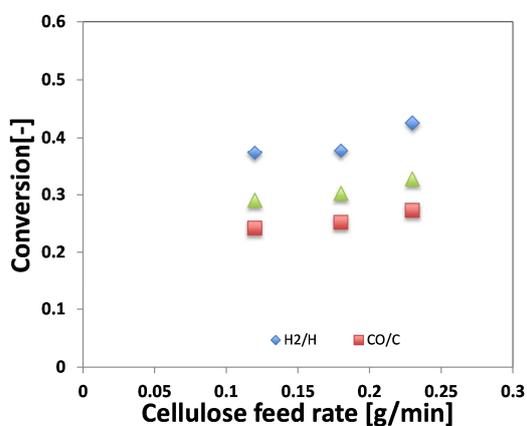


Fig.7 Effect of Cellulose feed rate on selectivity of H₂ and CO

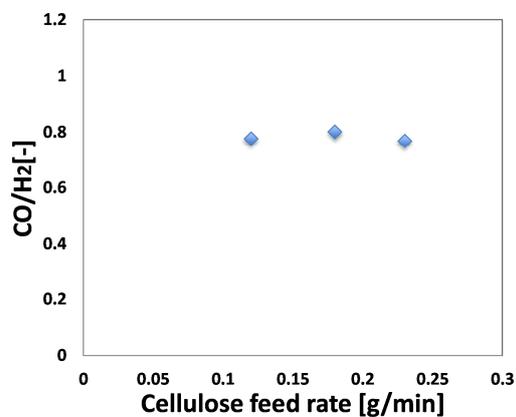


Fig.8 Effect of Cellulose feed rate on the ratio of CO to H₂

ガス化に伴い、反応管壁や冷却管出口には固体の生成物（残渣）が確認された。そこでこれを電子顕微鏡を用いて観察した。まず処理前のセルロースを Fig.9 に示す。セルロースは直鎖状に重合した長い高分子であり、分子は水素結合のためシート状となることから、粒子の表面は比較的平滑であることがわかる。

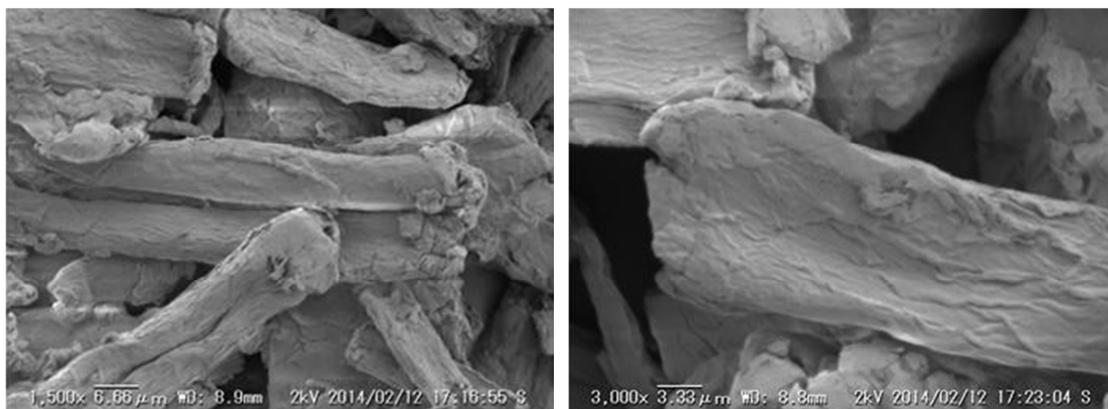


Fig.9 SEM images of unreacted cellulose

0.66kW のマイクロ波プラズマを用いてセルロースをガス化した際の、固体残渣を Fig.10 に示す。未処理のセルロースと比較して、プラズマにより熱分解された固体は粒子サイズが小さくなるとともに、粒子の表面の一部に直径が 1~3 μm の穴が生じている。さらに、入力電力を増加させると粒子表面に生じた穴の直径がさらに大きくなり、1~6 μm になることがわかる(Fig.11)。これらの穴は、熱分解時に水素や一酸化炭素の生成や水蒸気の揮発により生じたものと考えられる。

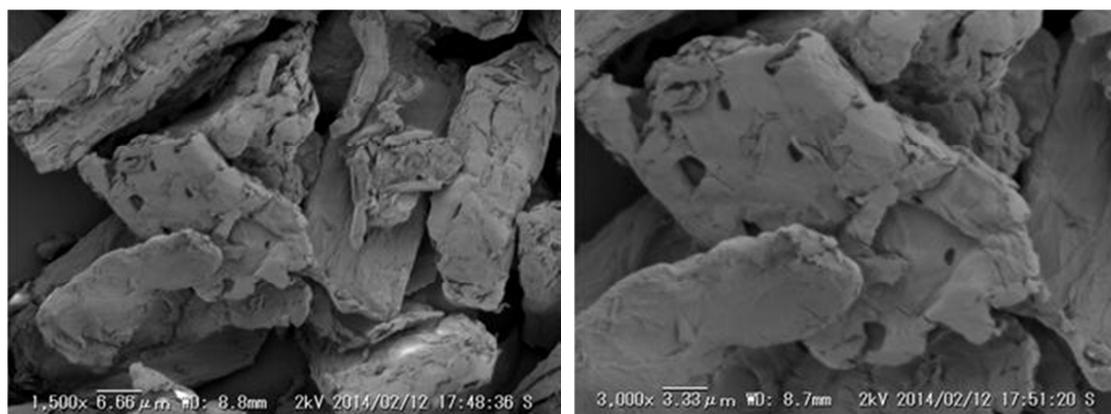


Fig.10 SEM images of solid residues after 0.66kW plasma treatment

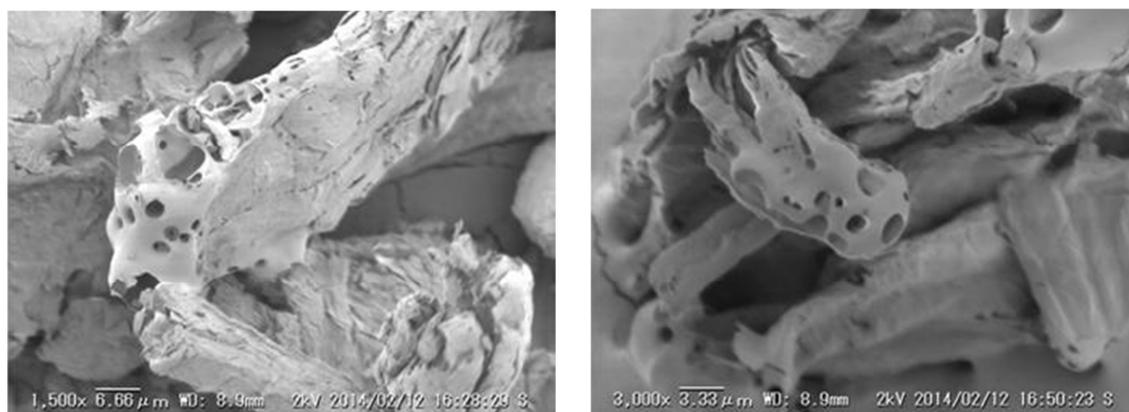


Fig.11 SEM images of solid residues after 0.9kW plasma treatment

マイクロ波プラズマ処理の効果を明らかにするため、熱重量分析装置 (TG)を利用して、熱処理との違いを考察した。この熱処理では、試料を 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の一定の加熱速度で 500 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、その後 10 分間保持した。この際、窒素を 50ml/min で流し、プラズマ処理と同様に不活性雰囲気とした。Fig.12 は TG 測定における重量変化の図である。これより、重量の損失は主に 310~380 $^{\circ}\text{C}$ で起こっていることがわかる。また、温度が 400 $^{\circ}\text{C}$ より高い領域では、セルロースの大部分は熱分解され、約 22%の固体が残ったことがわかる。また、Fig.6 で示したガス化率の結果と比較して、重量変化の点では、プラズマ処理はおおよそ 340 $^{\circ}\text{C}$ ~350 $^{\circ}\text{C}$ の間の熱処理に相当するといえる。

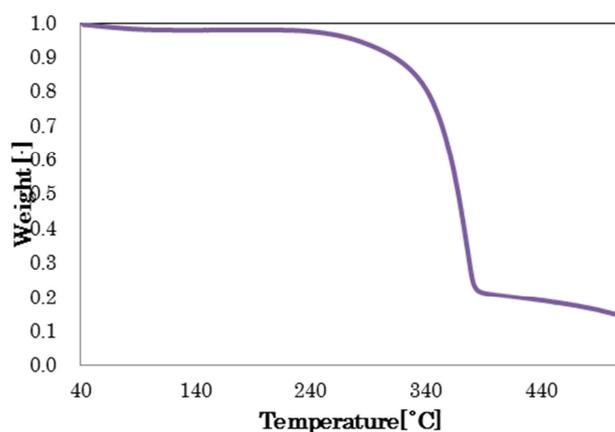


Fig.12 Weight variation of cellulose using TG heated to 500°C

Figs.13-15 は、200°C、300°C、400°Cを最高温度として TG 測定を行った後の残渣の SEM 画像である。200°Cに加熱して得られた粉は白色で、見た目は未処理のセルロースとほぼ同じあり、セルロースの表面には反応が進んだ形跡が見られない。300°Cに加熱したものは、固体の粒子サイズが小さくなり、表面に少量の穴が現れたが、穴の直径は1 μm 以下となり、0.6kw のプラズマで処理した場合と比べて小さい。加熱温度が 400°Cに達した固体では、セルロースはさらに砕け、固体表面に大きな穴が残された。また、一部にはタールの生成が観察された。通常、タールは温度が 400°C~600°Cの範囲で生じ、さらに高温にすると、重質なタールに変化する。Fig.16 は 200°C、300°C、400°Cの加熱後の試料の写真であり、200°Cに加熱して得られた固体の色は白色で未反応のセルロース粉末の色とほぼ同じであり、SEM 写真の結果(Fig.13)の結果と合わせ、この段階ではセルロースの分解はまだ進行していないと推定できる。300°Cでは、粉の色が褐色に変わり、セルロースの一部が反応したことが推測され、400°Cでは粉は黒色になり、反応が大きく進行したことが示唆される。

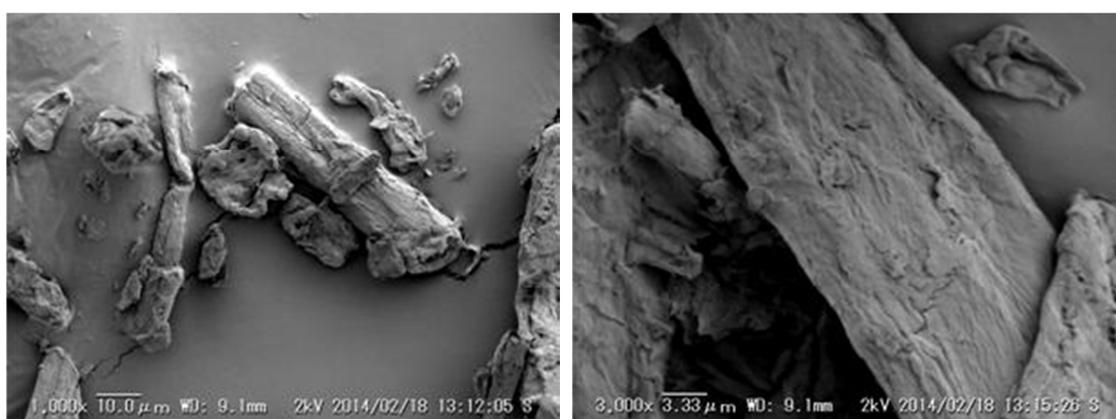


Fig.13 SEM images of cellulose using TG heated up to 200°C

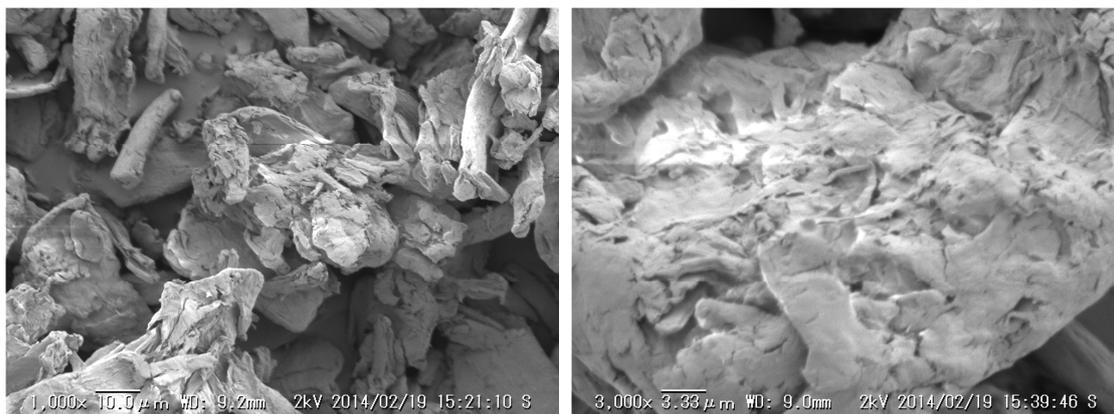


Fig.14 SEM images of cellulose using TG heated up to 300°C

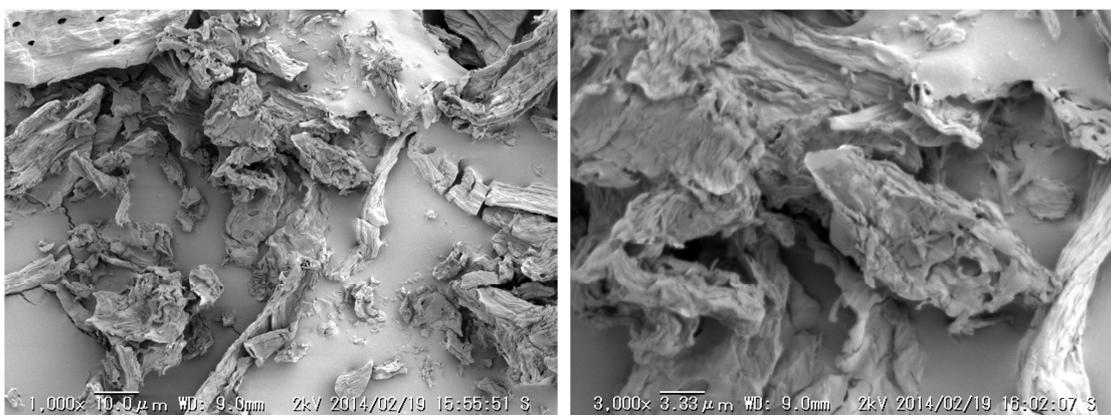


Fig.15 SEM images of cellulose using TG heated up to 400°C



Fig.16 Photographs of cellulose powder heated by TG up to 200°C (left), 300°C (center), 400°C (right)

Fig.17は500°CまでTGで加熱した場合の残渣のSEM画像である。500°Cでは、これまでのものと大きく異なり、セルロースの固有の形が失われ、粉末状のカーボンになっている。

以上より、TGによる熱処理や重量変化から得られた結果とマイクロ波プラズマ処理で得られた結果では、特に残渣の外観が著しく異なることから、これらの処理では異なる反応機構でガス化が行われたと考えられる。上述したようにマイクロ波プラズマの温度(～5000K)は非常に高く、これに起因する急速加熱や急速冷却は、通常の電気炉では実現できない。反応速度や生成した分子の拡散速度は、温度や加熱・冷却速度により影響を受けるため、このような違いが生じたと推測される。急速加熱は粒子内での反応生成物の拡散を促進し、その放出に起因する穴が表面に現れる一方、急速冷却は結晶構造の変化を抑制す

る。TG ではゆっくり加熱され、そしてゆっくり冷却されるため、結構構造の変化を伴いながら反応が進むことで、セルロースのシート状の構造が失われ、表面にクラックが生じ、粉末と変化する。なお、類似の現象が、マイクロ波プラズマによる水酸化インジウムの脱水反応でも観察されている。

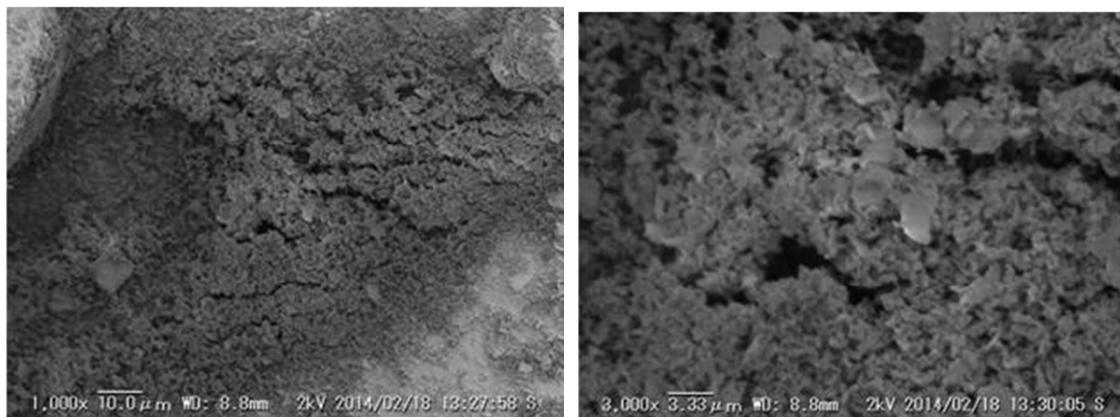


Fig.20 SEM images of cellulose using TG heated up to 500°C

2.4 まとめ

大気圧純窒素マイクロ波プラズマを用いて、擬似廃棄物であるセルロースを処理し、このガス化を試みた。その結果、ガス化の基礎的な知見として以下の結論を得た。

- マイクロ波プラズマを用いたガス化における合成ガスの転化率は 20%以上であり、マイクロ波電力の増加に伴って転化率は上昇した。ただ、CO と H₂ の比率は電力や供給量の条件を変えてもほとんど変化がなかった。
- プラズマで処理したセルロースの重量変化は約 350°Cでの熱処理に相当したが、残渣には違いが見られ、加熱や冷却速度がガス化反応機構へ影響すると考えられた。

3. 今後の計画

次年度は、引き続きマイクロ波プラズマを用いた処理の実験を進めると共にもう一つの特殊場である熔融塩を用いた処理実験も進め、2つの場の処理の違いについても考察する。合わせて、反応機構の解析とモデル化、さらに処理システムのプロセス設計を進める予定である。