# 金属塩含浸カーボンフェルトを用いた液中プラズマによる 有機溶剤の直接分解装置の開発

栗原英紀\* 井村俊彦\* 鈴木敬一\*\*1 間山揚郎\*\*2

# Development of the Organic Wastes Treatment Device by Liquid Phase Plasma Using Carbon Felt Impregnated with Metal Salt

KURIHARA Hideki\*, IMURA Toshihiko\*, SUZUKI Keiichi\*\*<sup>1</sup>, MAYAMA Nobuo\*\*<sup>2</sup>,

### 抄録

有機溶剤中に金属塩を含浸したカーボンフェルトピースを分散し、マイクロ波を照射して、液中で発生する金属塩プラズマにより、有機溶剤を分解・無害化する小型処理装置の開発を検討した。この液中プラズマと大気中でのプラズマを組み合わせた装置構成により、有機溶剤の処理を行った。その結果、トリクロロエチレンが二酸化炭素、塩素等に分解される結果が得られた。液中プラズマによる反応は、急激な気化を伴うので、防爆条件の設定や防爆機能を付加する必要があることが判明した。

キーワード:カーボンフェルト,液中プラズマ,金属塩プラズマ,有機溶剤,無害化

#### 1 はじめに

大学、中小工場等では、分離回収できない混合溶剤や有機塩素系溶剤は、廃棄物処理法に定めるところにより、廃棄物処分業者に委託している場合が多い。これら溶剤の最終処理は、噴霧燃焼装置等に行われており、空気と共に炉内に噴霧され、高温で焼却される。しかし、燃焼処理では、その酸化過程において、有毒物質が生成する場合があり、必ずしも安全な処分法が確立しているとはいえない。また、燃焼処理施設は大規模で研究所等の使用場所には設置できず、このような処分業者(特別管理産業廃棄物処理業者)は国内に30社ほどしかない。このため、使用場所における長期保管や長距離輸送が余儀なくされ、保管や運搬に伴

う有害物質の紛失や飛散のリスクがある。法規制 や環境配慮を考慮して、有害な有機溶剤の使用を 避ける傾向が強く、有機溶剤を使用する研究開発 のインセンティブ低下する傾向にもある。

小型の処理装置を構成できる技術の一つにプラズマがある。特に、大気圧プラズマ<sup>1)-5)</sup> や液中プラズマ<sup>6)-11)</sup> は、処理速度が高く注目されている。 我々は、有機溶剤中に金属塩を含浸したカーボンフェルトピースを分散し、マイクロ波を照射すると、有機溶剤中で金属塩に起因するプラズマが発生することを見出した(図 1、18-19 年度JST産学イノベーション化事業顕在化ステージ)<sup>12)-15)</sup>。 そこで、本研究では、このプラズマを利用した装置を試作し、有機溶剤の分解・無害化を検討した。

<sup>\*</sup> 環境技術部

<sup>\*\*&</sup>lt;sup>1</sup> メテックスサンワ㈱

<sup>\*\*2</sup> クロニクス技研(株)



図1 液中プラズマの様子 (有機溶剤:トルエン、 500W電子レンジ使用)

# 2 原理

本プラズマは発光スペクトルの経時変化(図2)等から以下のような機構で発生すると考えられる。まず、第1段階として、有機溶剤中において、カーボンフェルト間でスパーク放電(LPSD)が発生する。第2段階では、この放電により、液温が上昇し、沸騰状態となると、液中の気泡中にプラズマ(LPAPMP)が発生する。このプラズマの発光スペクトル(ピーク波長:589.0nm)は、Na原子の電子遷移に起因することを示唆しており、含浸した金属塩に起因することを意味している。そして、第3段階として、液が消失すると、発光強度の高い大気中での金属塩プラズマ(APMP)が発生すると考えられる。

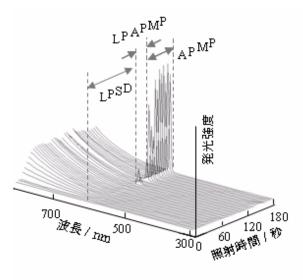


図2 発光スペクトルの経時変化 有機溶剤:トルエン

図3に示すような実験装置を用いて液中プラズマによる有機溶剤の分解挙動を分析した。トルエンの分解生成物には、水素、すす、及び炭化水素(アセチレン、エチレン、ヘキセン等)が検出された。反応物であるトルエンと、その分解生成物から換算した水素原子の物質収支の経時変化を図4に示す。この結果は物質収支が取れていることを示唆しており、分解と揮発が起こっていることを意味している。

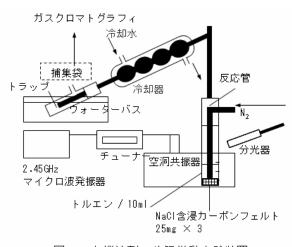
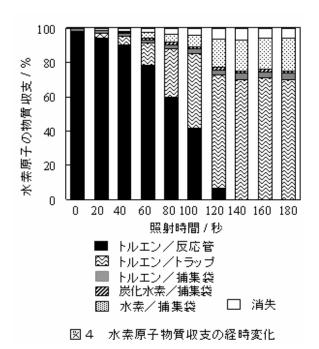


図3 有機溶剤の分解挙動実験装置



#### 3 実験方法

処理装置は、液中プラズマにより有機溶剤を分解する処理部1と、揮発する有機溶剤を凝縮し、

処理部1に戻す冷却部と、大気中でのプラズマにより処理部1で生成した炭化水素を完全分解する処理部2と、KOHおよびCa(OH)₂水溶液により、生成する塩素ガス等を無害化する中和部からなる構成とした(図5)。金属塩にはNaClを用い、2%NaCl溶液にカーボンフェルトを浸し、乾燥することによりカーボンフェルトにNaClを含浸した。マイクロ波出力は、処理部1で200W、処理部2で100Wとした。有機溶剤にはトリクロロエチレン100mLを用いた。空気を200mL/minで処理部1から処理部2まで流通し、サンプリングしたガスをFT−IR(Jasco Co. Ltd., 670plus)及びガスクロマトグラフ(島津製作所GC12A-TCD検出器)で分析した。

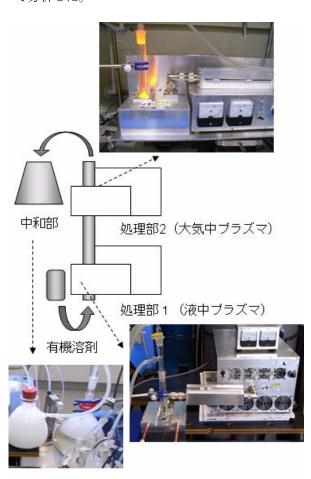


図 5 処理装置概要

#### 4 結果及び考察

マイクロ波照射前と照射3分後のサンプリングガス(処理部2出口ガス)のIRスペクトルを図6に示す。この結果は、処理部2出口では、トリク

ロロエチレンが消失し、 $CO_2$ 、 $Cl_2$ 等が生成したことを示唆している。また、ガスクロマトグラフィによる測定の結果、 $H_2$ と $H_2$ Oが検出された。したがって、トリクロロエチレンは、本処理装置により $CO_2$ 、 $Cl_2$ 、 $H_2$ 、 $H_2$ Oに分解されたと考えられる。なお、生成した $Cl_2$ は、中和部におけるKOHおよび $Ca(OH)_2$ により、KCl、 $Ca(Cl)_2$ 等として無害化される。

また、処理部 1に導入したトリクロロエチレン(液体)はマイクロ波照射 10 分後に消失した。この処理速度を向上するには、処理部 1 の液中プラズマによる反応速度を高める必要がある。そこで、処理部 1 におけるマイクロ波出力を増大して、実験を行った。その結果、マイクロ波出力 300Wとすると、爆発した。この原因としては、有機溶剤の急激な気化や、生成する $H_2$ と流通させた $O_2$ の反応が考えられる。したがって、本系のような液中プラズマによる反応は、極めて危険であることが判明した。

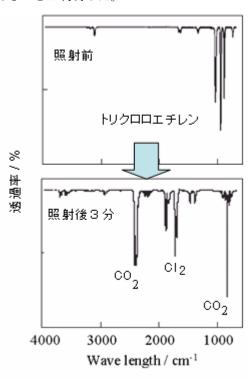


図6 マイクロ波照射前後の 処理部2出口ガスのIRスペクトル

そこで、防爆機能を付加した耐圧型の装置を設計した(図 7)。反応部に水を供給し、塩素等の生成物を溶解、排水するとともに、高温水蒸気に

よる反応を期待した。現在、試作機を製作中である。

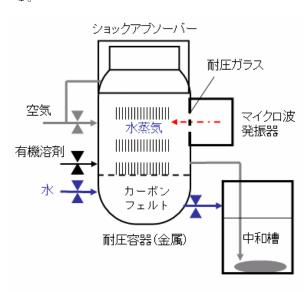


図7 防爆耐圧型の分解装置

#### 4 まとめ

- (1) 金属塩を含浸したカーボンフェルトを用いることにより、有機溶剤中で金属塩に起因するプラズマが発生した。
- (2) 液中プラズマによる処理と大気中プラズマによる処理を組み合わせることによって、 トリクロロエチレンは二酸化炭素、塩素、 水素、水に分解された。
- (3) 液中プラズマの処理速度を向上するため、マイクロ波出力を増大すると、爆発が発生した。
- (4) 今後、防爆機能を付加した耐圧型の装置を 試作し、分解挙動を分析する予定である。

## 謝辞

客員研究員として指導いただいた埼玉工業大学 矢嶋龍彦教授に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- L. Bardosh, Yu. A. Lebedev: *Technical letters*, 43, (1998) 1428.
- 2) Y. Shimizu, K. Ogawa, Y. Tanaka M. Egashira: *Electrochemistry*, **66**, (1998) 1018.

- 3) Y. Shimizu, H. Inada, T. Hyodo, M. Egashira: *Electrochemistry*, **71**, (2003) 860.
- 4) T. Oda, T. Takahashi: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **35**, (1999) 373.
- 5) R. McAdams: *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 34 (2001) 2810.
- 6) K. Yasui: Phys. Rev. E, 64, (2001) 16310.
- 7) S. Nomura, H. Toyota: *Appl. Phys. Lett.* **83**, (2003) 4503.
- S. Mukasa, S. Nomura, H. Toyota: Jpn. J. Appl. phys. 43 (2004) 2833.
- 9) Y. Shimizu, Y. Nakamoto, T. Hyodo, M. Egashira, *Electrochem.* **72**, (2004)92.
- 10) A. T. Sugiartoa, S. Itoa, T. Ohshima,M. Sato, J. D. Skalny, J. Electrostat.58, (2003)135.
- A. Oumghar, J. C. Legrand, A. M. Diamy,
   N. Turillon: Plasma Chem. Plasma Pro. 15, (1995) 87.
- 12) H. Kurihara, T. Yajima: *Chem. Lett.*, **36** (2007) 526.
- 13) H. Kurihara, T. Yajima: *Chem. Lett.*, **36** (2007) 870.
- 14) H. Kurihara, T. Yajima: Bull. Chem. Soc. Japan, K-07755, in press
- 15) 栗原英紀, 鈴木敬一: 特願 2006-157992