

小特集

熱プラズマを用いた廃棄物処理

3. 溶融飛灰処理のための RF プラズマ装置

坂野 美 菜, 田 中 元 史, 玉 川 徹

(株式会社東芝)

(1997年 8 月 5 日受理)

RF Plasma System for Treatment of Fly Ash from Melting Furnace

SAKANO Mina, TANAKA Motofumi and TAMAGAWA Toru

Environmental Equipment Engineering Laboratory, Toshiba Co., Yokohama 230, Japan

(Received 5 August 1997)

Abstract

The RF thermal plasma system for treatment of fly ash from a melting furnace has been proposed to recover the useful metals and materials from fly ash. In basic research, metallic oxides particles injected into thermal plasma dissociate into atoms, and metals are generated separately. This means that the thermal plasma process can make it possible to recover the metals from fly ash. The stability of the RF plasma is essential for injecting the powder into the plasma sequentially. An investigation of the frequency effect on the properties of RF plasmas has been carried out by comparing the theoretical and experimental results, and it is clear that a lower induction frequency generates a longer and narrower plasma region. To produce a large and stable RF plasma, these theoretical and experimental analyses are valuable.

Keywords:

RF thermal plasma, fly ash from melting furnace, metal recovery

3.1 はじめに

工業的に熱プラズマが最もよく利用されている分野といえば、材料表面コーティングのためのプラズマ溶射と廃棄物のプラズマ溶融固化処理[1]であろう。特に後者は、本特集に示されるように、近年の環境問題のクローズアップに伴い、熱い注目を浴びている分野であるといえよう。これらの用途に主として用いられる熱プラズマ源は、金属電極間の直流放電により発生するプラズマを使用する、いわゆる DC アークプラズマである。その一方で、熱プラズマ源として高周波放電を用いる RF プラズマを廃棄物処理に適用した例も実規模レベルで稼働しはじめている[2]。RF プラズマを用いることの利点としては、反応容器内に金属電極がないため電極寿命の問題がないこと、さらに使用できる放電ガスの種類が多く処理対象に適したガスの選択が可能なこと等があげられる。

著者らは、このような RF プラズマの廃棄物処理への適用を考え、都市ごみ焼却灰の溶融炉から発生する溶融飛灰を処理対象とした、プラズマ装置の開発を行っている。本稿では、溶融飛灰の無害化処理に適用するための RF プラズマ装置について、その開発コンセプトと研究の現状について紹介する。

3.2 RF プラズマによる溶融飛灰処理システムの基本概念

都市ごみ焼却炉から排出される灰のうち、電気集塵器あるいはバグフィルタ等で捕集される飛灰は、改正廃棄物処理法で特別管理一般廃棄物に指定され、厚生大臣が指定する中間処理方法により処理を行う必要がある。中間処理方法の一つである溶融固化法は、体積の減少による埋め立て地の延命化、固化体中での重金属の安定性、

そしてスラグの再利用といった特徴を有している。溶融固化法ではスラグと同時に、重金属類が濃縮された溶融飛灰が灰処理量の10%程度発生し、この溶融飛灰は、現状ではセメント固化や薬剤固化等の処理を経て埋め立てられている。溶融飛灰は飛灰と比較してPb, Zn等の含有量が多く、これを回収できれば溶融飛灰が非鉄金属としての原料的価値を持つことになる。すなわち、溶融飛灰中に濃縮された有用金属類を山元還元可能な品位で回収することができればリサイクルが可能となる。この考えに基づいて薬剤を用いた湿式処理が検討されている[3,4]。

それに対する方法として、溶融飛灰中の有用金属成分を回収するための乾式処理方法としてRF熱プラズマを用いたシステムの構築を目指している。これは熱プラズマを化学的に高活性な高温熱源と考えたプロセスをベースにしており、その概要をFig. 1に示す。溶融固化炉の集塵設備から排出された溶融飛灰を、高温（～10,000 K）のRFプラズマ中に投入することで、灰粒子は瞬時に蒸発し原子・分子レベルにまで分解され、溶融飛灰中に酸化物として存在しているPbやZnは金属単体となる。この中から金属原子とその他の成分（アルミナ、シリカ等）を個々に凝集させてやることにより、金属成分を分離することが可能になる。この方式の特徴は以下のとおりである。

- ・有価物として再利用可能な形態で金属成分を分離・回収する
- ・溶媒や薬品を使用しない乾式処理であり、水処理が不要
- ・高速かつ連続処理が可能
- ・装置が単純でコンパクト
- ・プラズマ発生部に電極を使用しないため、消耗部が少ない

現在、本システムを実現するため下記の技術課題に関して検討を行っており、そのうち①、②について得られた基礎的な知見の概要を次節以下で述べる。

- ① プラズマによる金属成分の単離プロセス確認
- ② RFプラズマの安定化・大型化
- ③ 実飛灰からの金属成分単離特性の把握
- ④ 金属成分と他成分（シリカ、アルミナ等）との分別方法確立

3.3 プラズマ反応の原理検証

溶融飛灰に含有される金属成分が、熱プラズマ中で原子状態にまで解離されるか否かは本方式の基本に関わる

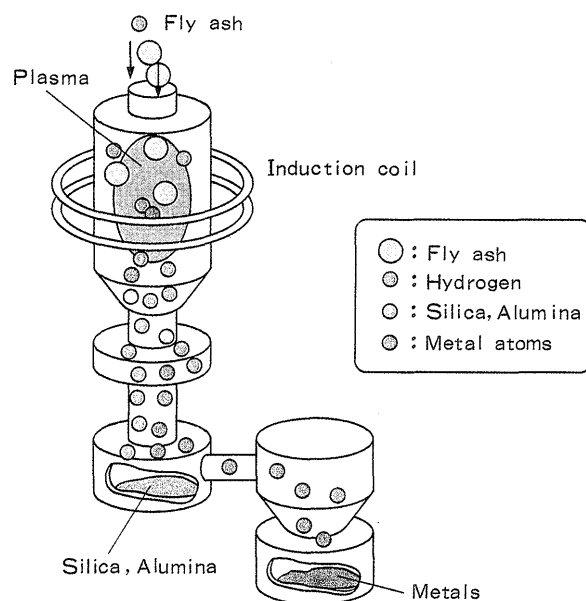


Fig. 1 Conceptual view of RF thermal plasma treatment system of fly ash.

第一の問題点である。この点を確認するために、まず金属酸化物粉末を用いて分解・還元特性を調べ、さらに溶融飛灰の成分の一部を模擬した試料により複数成分の分解・還元特性の調査を行った。

溶融飛灰中の有価金属類（Pb, Zn等）は、一般に金属酸化物の形態で存在していると考えられている。そこで最初に、溶融飛灰中の含有比率が比較的高い金属酸化物について個別に分解・還元特性を評価した。一例としてPbO粉末をRF熱プラズマに導入した場合の組成変化、プラズマ反応過程についての定性的な調査結果を述べる。

使用したPbO粉末は平均粒径15 μm の市販品で、これをプレート電力30 kW、発振周波数4 MHzのRF熱プラズマ中に導入した（Fig. 2参照）。プラズマ雰囲気ガスをAr/H₂混合ガスとした時に、プラズマ下流側に設置した水冷トラップ表面に付着した粒子を採取し、X線回折（XRD）、X線光電子分光（XPS）および走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。同時にプラズマからの発光スペクトルをモニタし、プラズマ中に存在する物質を同定した。

得られた物質のXRD解析から、プラズマ処理により金属Pbが生成していることがわかった。金属Pbの生成率を正確に算出することは困難であるが、XPSのピーク分離等により80～90%程度と予想される。この時の発光スペクトルをFig. 3に示す。出現したスペクトル

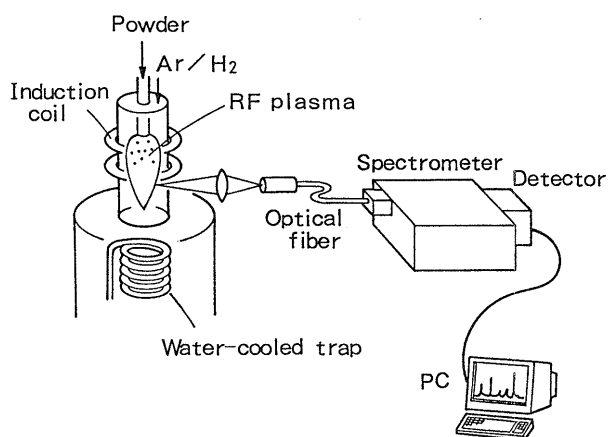


Fig. 2 Schematics of experimental set-up for powder injection.

線はほぼすべてPb原子・イオン, Ar原子, H原子に帰属でき, またこの領域に出現が予想される[5] PbOのラインが検出されなかったことから, PbOはプラズマ中で大部分がPb原子・イオンにまで解離していると予想される. SEMでプラズマ処理後の物質の表面形態を調べると, 出発物質よりも微細化されており, また, プラズマ処理後の物質中に微量に存在するPbOも出発物質とは結晶形態が異なっていることから, PbO粒子は熱プラズマ中に投入されると瞬時に固体→液体→気体という過程を経て, PbとOにまで解離するが, プラズマの高温場を離れるに従い, Hの存在によりPbとOとの再結合が抑制され, 結果として金属Pbの粒子として固化すると考えられる.

1種類の金属酸化物に対して熱プラズマが分解・還元作用を有することが定性的に確認できたが, 実際の灰により近い物質に対するプラズマ処理の効果を確認するた

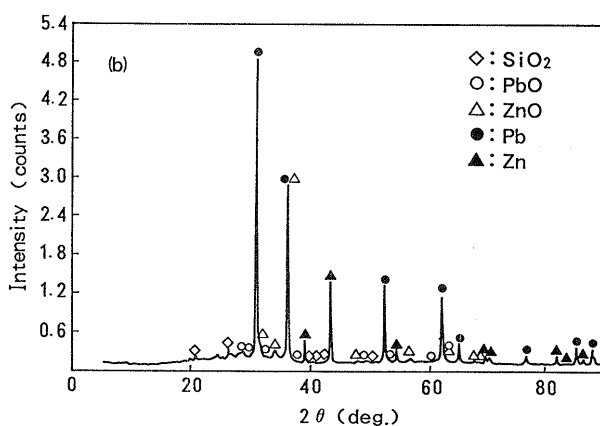
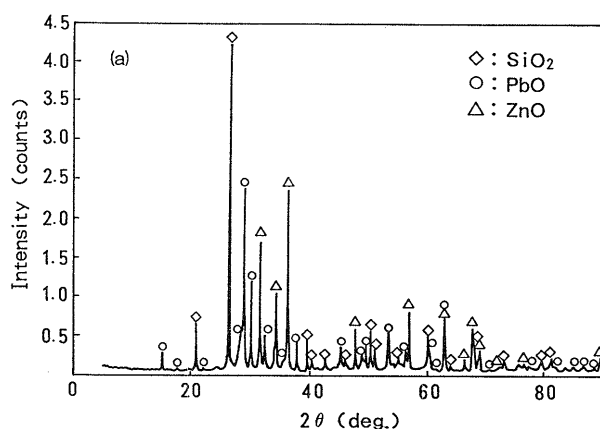


Fig. 4 XRD spectra of (a) starting material ($\text{SiO}_2/\text{PbO}/\text{ZnO}$ mixed powder), (b) recovery material from water-cooled trap.

め, 3種類の金属酸化物粉末を混合して調整した模擬灰を熱プラズマに投入し, その組成変化をXRDで調べた結果をFig. 4に示す. 出発物質はFig. 4(a)に示すよう

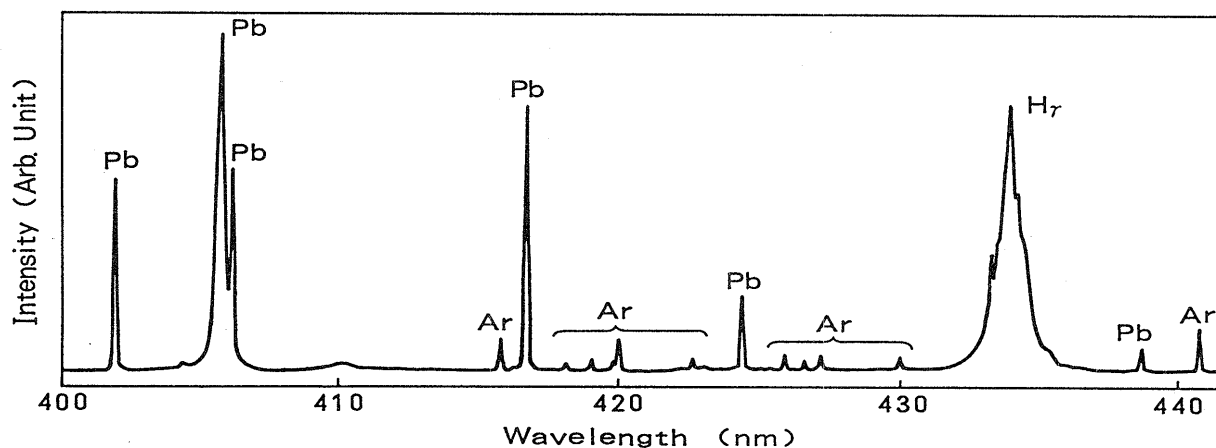


Fig. 3 Emission spectrum from Ar- H_2 plasma with PbO powder.

に SiO_2 (40 wt%) + PbO (30 wt%) + ZnO (30 wt%) の混合粉末であるが、 Ar/H_2 プラズマ投入後に回収した物質中には Fig. 4 (b) のように金属 Pb, 金属 Zn が存在することがわかる。またこの回収物質を SEM, TEM, 電子回折等により観察すると、上記の金属 Pb, 金属 Zn は $0.1\ \mu\text{m}$ 前後の微小結晶粒子になっていることも明らかになった。複数の金属酸化物の混合粉末に対しても、熱プラズマは分解・還元作用を持つことが確認できた。

3.4 プラズマ大型化と安定化のための基礎検討

固体粉末粒子が投入された状態で熱プラズマ反応を安定かつ連続的に進行させるためには、熱プラズマ自体の安定性、すなわち、大量の溶融飛灰の投入が可能な大型で安定なプラズマを点弧・維持することが大きな課題となる。さらにシステム構成の容易さを考慮すると大気圧条件下でのプラズマ維持が望まれる。プラズマトーチ構造や放電条件を最適化するにあたり、熱プラズマの数値解析と計測が重要な予備的知見を与える。そこで、 Ar 熱プラズマに H_2 を混入したモデルの数値解析を行い、印加電界の周波数・電力等の違いによる影響を計算によって求めると同時に、実測データとの対比を行った[6]。

数値解析から熱プラズマの温度場、速度場、濃度場の分布等を求めることができるが、これは基礎方程式として二次元の連続の式、運動量保存式、エネルギー保存式および成分保存式をたて、それらを SIMPLER (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equation Revised) 法を改良した SIMPLEC 法[7]を利用して解くことにより得られる。基礎方程式に現れる電流密度、磁束密度、電場については電場を変数としたマクスウェル方程式を解くことにより求めた。本稿のモデリングでは以下に示すような仮定を用いた。

- (1) 定常状態で軸対称である。
- (2) 層流である[8]。
- (3) 電離に関しては LTE (局所熱平衡) が成り立つ[9]。
ただし水素の解離・再結合反応速度は考慮する。
- (4) 重力および粘性による散逸は無視する。
- (5) 光学的に薄い。

計算に用いたモデルを Fig. 5 に、計算条件を Table 1 にそれぞれ示す。

計算結果の一例を Fig. 6 に示す。これは高周波電界の周波数が 4 MHz と 0.5 MHz の場合のプラズマトーチ内部の等温線図を表し、図中の数字が温度 (K) に対応している。誘導電流のジュール加熱によりコイル領域において 10,000 K 以上の高温領域が発生しているが、こ

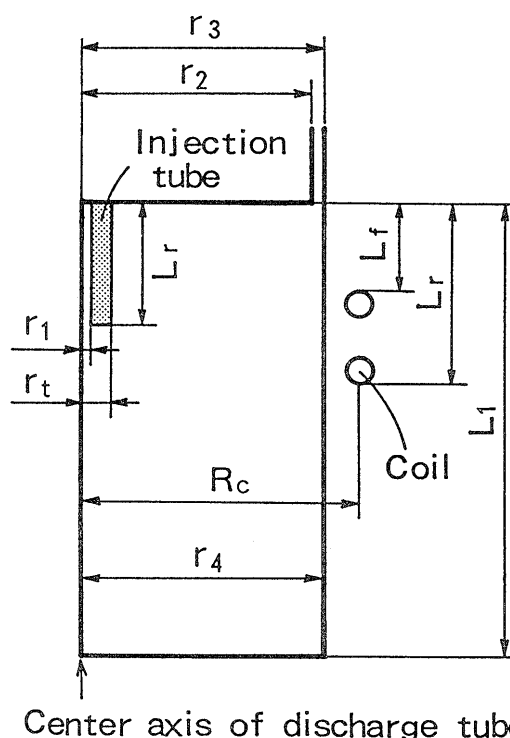


Fig. 5 Geometry of the calculation domain of the RF plasma torch.

Table 1 Parameters of the RF plasma torch using for calculation model.

Torch power	60.0kW
Working frequency	0.5-4MHz
Pressure	101.3kPa
Coil radius (R_c)	56.5mm
Coil turn number	2
Distance to frontal end of coil (L_1)	23mm
Distance to rear end of coil (L_2)	80mm
Wall thickness of quartz tube (w)	1.5mm
Insertion length of steel tube (L_3)	45mm
Torch length (L_4)	240mm
Flow rate of carrier gas (Ar)	2 liters/min
Flow rate of sheath gas (Ar)	20 liters/min
Flow rate of sheath gas (H_2)	2.65 liters/min
Inner radius of injection tube (r_1)	1.0mm
Outer radius of injection tube (r_2)	4.5mm
Inner radius of outer slot (r_3)	39mm
Outer radius of outer slot (r_4)	41mm
Inner radius of quartz tube (r_5)	55mm

の高温領域はプラズマトーチの中心軸からずれた位置に現れることがわかる。これは RF プラズマに特有の表皮効果によって説明できる。このような「ドーナツ構造」のため、プラズマトーチの中心軸から試料の導入が容易になることが期待できる。浸透深さは低周波数ほど大きくなるが、このことは周波数が低い場合には高温領域が

よりプラズマ内部に存在する計算結果に反映されている。さらに周波数が低い場合には、高温領域がガス下流

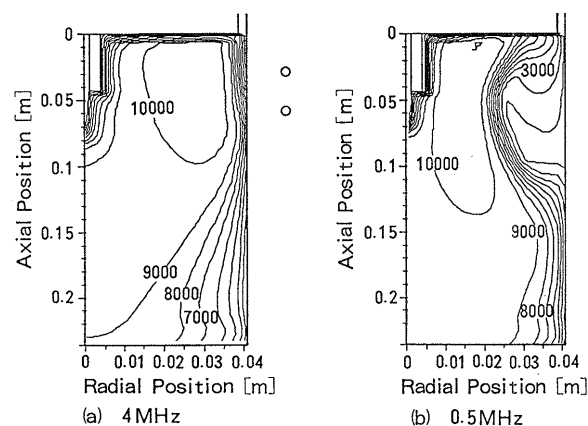


Fig. 6 Isotherms in Ar-H₂ plasmas, (a) at 4 MHz, (b) at 0.5 MHz.

側に伸び、また誘導コイルの内側の放電管壁近傍に低温領域が広がっている、すなわちプラズマ領域が細く長くなっていることがわかる。

上述のような周波数の効果を、実際のプラズマトーチの観測から確認してみる。実験に用いた熱プラズマトーチは Table 1 にあげた計算条件と同一のサイズ・形状である。このトーチを用いて、0.5 MHz, 75 kW の大気圧 Ar/H₂ の発生に成功した。プラズマ領域の観測は、空冷 CCD カメラを用いてプラズマからの全発光（ただし波長領域 300 nm~1 μm）をモニタし、発光領域がプラズマ領域に相当すると仮定した。数値解析モデルとは、誘導コイルのターン数・コイル長、投入電力、ガス流量等の点で異なっているため、あくまでも傾向を比較するにとどめる。Fig. 7 に RF 入力 40 kW, (a) 4 MHz, (b) 0.5 MHz の場合の Ar/H₂ プラズマの発光領域を示し、(c)~(e) は発光強度の直径方向強度分布を相対比較した

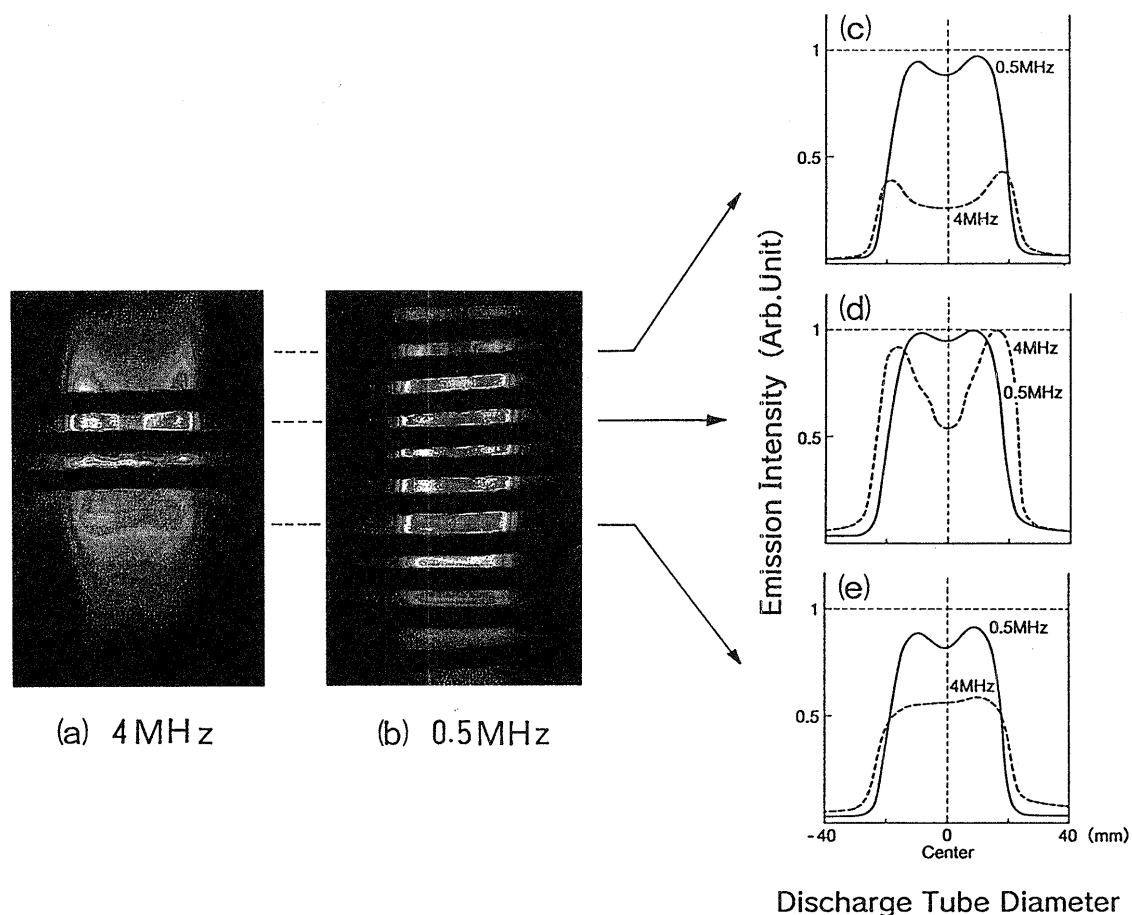


Fig. 7 Emission regions from Ar-H₂ plasmas, (a) at 4 MHz, (b) at 0.5 MHz, and intensity distributions of emission along the diameter, (c) at 25 mm upstream from middle of coil region, (d) at middle of coil region, (e) at 30 mm downstream from middle of coil region.

結果である。誘導コイルは、各周波数に対して回路的に最適化を図ったターン数のものを使用した。4MHzの場合は、発光強度の強い領域が短くプラズマ領域全体も短いのにに対し、0.5 MHz では発光領域が長くその強度分布もフラットな部分が多くなっている。ただし発光領域の幅は4 MHz のほうが若干広いようである。

この結果は、先述した数値解析の結果と非常に良く似た傾向を示している。つまり、低周波数ほどプラズマの高温領域は長く細くなるという表皮効果の影響を計算と実測の両面から確認することができた。ここでは高温場の広がりやプラズマ領域に置き換えて検討したが、さらにガス流や反応種の濃度分布等も考慮することによって、飛灰を導入しやすく、また飛灰の還元反応が素早く確実に進行するようなプラズマトーチのサイズ・形状、放電条件を、数値解析により予想することが可能であると考えられる。

3.5 おわりに

以上述べてきたように、RF 熱プラズマを用いた溶融飛灰の無害化処理プロセスの基礎検討を行っており、現在までに、熱プラズマ反応による有用金属類の分離回収の可能性が原理的に確認できた。また本プロセスに不可欠な安定かつ大型のプラズマトーチ開発を加速するために、RF プラズマのプラズマ特性を数値解析や光学計測

等の手段を用いて評価している。

今後、実際の溶融飛灰に対するプラズマ処理の効果を確認し、全体処理システムの構築を推進する予定である。

参考文献

- [1] H. Jimbo, T. Amemiya and T. Kikuchi, *10th Symposium on Plasma Science for Materials*, Tokyo, (1997).
- [2] 小林淳志, 阿部隆一, 井元和夫: 廃棄物学会第7回研究発表会講演論文集II, 936 (1996).
- [3] 河端博昭, 木成寿秀, 片山 学: 廃棄物学会第7回研究発表会講演論文集I, 488 (1996).
- [4] J. H. Kim, J. G. Yang and E. Kunugita, *J. Chem. Eng.* **23**, 52 (1997) (*in Japanese*).
- [5] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, (Van Nostrand Reinhold Company, 1979) p.527.
- [6] M. Sakano, M. Tanaka and T. Watanabe, *13th International Symposium on Plasma Chemistry*, (Beijing, 1997).
- [7] J. P. Van Doormaal and G. D. Raithby, *Num. Heat Transfer* **7**, 147 (1984).
- [8] K. Chen and M. I. Boulos, *J. Phys. D* **27**, 946 (1994).
- [9] J. Mostagimi, P. Proulx and M. I. Boulos, *J. Appl. Phys.* **61**, 1753 (1987).