

熱プラズマの温度非平衡と応用技術

北村 寿宏¹⁾, 武田 紘一²⁾, 片山 裕之³⁾

- 1) 新日本製鐵(株) 八幡技術研究部
- 2) 新日本製鐵(株) 先端技術研究所未来領域研究部
- 3) 島根大学 総合理工学部 材料プロセス工学科

Deviation from local thermodynamic equilibrium state in a thermal plasma and application technologies of plasma for refining process

Toshihiro KITAMURA, Koichi TAKEDA and Hiroyuki KATAYAMA
(Received December 31, 1996)

Abstract

Spectroscopic analysis of Ar-H₂ and Ar-N₂ plasmas revealed that the population density of the excited states of each species (Ar, H and N) followed a Boltzmann distribution, but each species had its own respective temperature. The temperature of argon atom was lower than that of hydrogen atom in the plasma of Ar-H₂ mixture. The temperature of nitrogen atom was close to that of argon atom in the plasma of Ar-N₂ mixture under one atmospheric pressure. There was a deviation from local thermodynamic equilibrium (LTE) in these plasmas under one atmospheric pressure. The deviations from LTE in these plasmas are explained by the differences in the energy flow in the plasmas.

The in-flight reductions of Fe₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ and Al₂O₃ were carried out in the Ar-H₂ plasma. The plasma reduces Fe₂O₃ and Cr₂O₃ to their metals. TiO₂ is reduced to Ti₂O₃ and Ti₃O₅. Al₂O₃ isn't reduced. The products contain non-spherical and spherical particles, which are quenched and cooled from gas and liquid respectively. The reaction mechanisms are explained as follows. The oxide particles in the plasma are heated quickly, and then they melt and vaporize.

Fe₂O₃ and Cr₂O₃ are vaporized as a metallic state in the plasma. They are quenched and precipitated as non-spherical particles of their metals. TiO₂ and Al₂O₃ are vaporized as their suboxides such as TiO, AlO and Al₂O. They are precipitated as non-spherical particles and oxidized to stable oxides such as Ti₂O₃, Ti₃O₅ and Al₂O₃ during the cooling. The particles which are not vaporized completely are cooled from liquid phase as spherical particles.

1. はじめに

プラズマは、電子とイオンがバランスして存在し全体として電気的中性になっている電離した気体集団と定義されている。プラズマは、一般に、比較的低压で電子の温度だけが高く、重い粒子の温度が室温付近に留まっている「低温プラズマ」と、常圧程度の比較的高い圧力で電子温度と重い粒子の温度がほぼ等しく、室温に比べ高温状態を保っている「熱プラズマ」に大別される。「低温プラズマ」は、半導体材料や有機材料などのようにそのものが高温に

なることを嫌う材料の表面改質に多く利用されている。一方、熱プラズマは、物を加熱する能力が高いため、溶解や蒸発など積極的な材料の昇温を必要とするプロセスに利用される。

熱プラズマの持つ利点は、①制御された雰囲気で高温が容易に得られること、②熱伝導率の高いガス体であること、③化学的に活性な粒子種を含み特殊な反応を期待できること、④空間的に急峻な温度勾配が存在し急冷現象が利用できること、などである。

現在までにこれらの特徴を活かし、例えば鉄鋼業における連続铸造用タンディッシュ内溶鋼の温度制御^{1,2)}、スクラップ溶鋼からの脱銅、脱錫³⁾、チタン精錬⁴⁾、有価金属のリサイクルリング⁵⁾、太陽電池用シリコンの高純度化⁶⁾などの金属精錬や、溶射成膜^{7,8)}、CVDによる成膜⁹⁻¹¹⁾などへの応用研究が進められている。このように、熱プラズマの利用は、単に熱供給源だけでなくその中の化学反応の利用が研究開発の中心となっている。

プラズマの中における化学反応の制御のためには、温度は非常に重要なパラメーターであるとともに、活性種や急冷現象などの有効利用が不可欠である。しかし、現在のところ最も基本となる温度ですら十分に分かっているとは言えない。

本論文では、分光法による Ar-H₂、Ar-N₂ 混合ガス熱プラズマの温度測定、および、Ar-H₂ プラズマによる酸化物のインフライト還元について、実験結果を交えて論じるとともに、今後の熱プラズマの利用の可能性について述べる。

2. 熱プラズマにおける温度非平衡

熱プラズマは、「局所平衡プラズマ」とも呼ばれ、狭い局所的空間に限定すれば、その範囲内で熱平衡が成り立っているとして扱われている。すなわち、温度と圧力とプラズマ構成元素が決まれば、局所的にしろある場所での平衡状態は一義的に決まってしまう。温度には、電子や重たい粒子の熱運動速度分布から決定される電子温度 T_e や粒子温度 T_h 、粒子内の電子の励起状態で決定される T_{ex} 、化学反応で生じている反応種や反応生成物種の組成から決定される T_{reac} などである。熱プラズマでは、局所的には

$$T_e = T_h = T_{ex} = T_{reac}$$

の関係が成立している。これらの温度を調査することにより、熱プラズマの温度を知ることができ、また、熱的平衡状態かどうかを判定することができる。

従来、大気圧下で発生させたプラズマは、熱プラズマとして扱われ、局所的熱平衡が成り立つと考えられてきた。しかし、大気圧下で発生させたプラズマにおいて、必ずしも熱的平衡状態が成り立っていないことが明らかになった。ここでは、DC アークと高周波とを組み合わせたハイブリッドプラズマトーチで発生させたプラズマで、温度非平衡が観測された結果を示すとともに、その原因について考察した。

2-1 実験条件

Fig. 1 に示す高周波誘導と直流のプラズマ発生法を組み合わせたハイブリッド型¹²⁾で、Ar-H₂ 混合ガス、あるいは、Ar-N₂ 混合ガスを作動ガスとしたプラズマを分光計測してそ

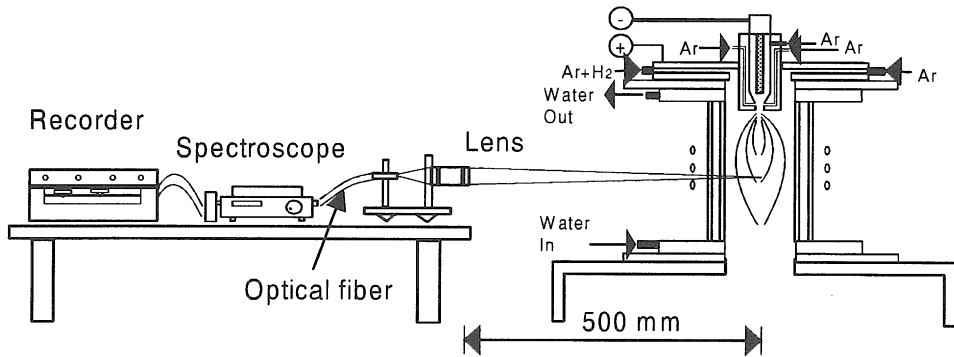


Fig. 1 プラズマ分光分析装置概略図

それぞれのガス種の励起温度を測定した¹³⁾。Table 1 にプラズマの発生条件をまとめて示している。

中性粒子内でエネルギーレベル E_u にある電子がエネルギーレベル E_l に遷移したときに $\lambda = (E_u - E_l)/h$ の関係を満たす波長 λ の光が放射される。ここで、 h はプランク定数である。放射光の強度 I_λ は、電子がレベル E_u にある粒子の個数と E_u から E_l への遷移確率 A_{ul} の積に比例する。ここで、 E_u の統計的重みを g_u とすれば、

$$I_\lambda \propto \lambda^{-1} \cdot A_{ul} \cdot g_u \cdot \exp(-E_u/kT) \quad \text{----(1)}$$

と表されることが知られている¹⁴⁾。従って、

$$\ln(I_\lambda \cdot \lambda / A_{ul} / g_u) \cdot K \propto -E_u/kT \quad \text{----(2)}$$

の関係が与えられる。種々の波長に対して $\ln(I_\lambda \cdot \lambda / A_{ul} / g_u)$ と E_u の関係をプロットし、直線関係が得られればその傾きから温度が求められる¹⁴⁾。また、プロットした点群が直線関

Table 1 実験条件

No			gas flow rate (NI/min)		Power (kW)
			Ar	H ₂ or N ₂	
1	RF	plasma gas	25	H ₂ : 4	64
		sheath gas	25	0	
	DC	plasma gas	10	0	4
2	RF	plasma gas	25	N ₂ : 4	64
		sheath gas	25	0	
	DC	plasma gas	10	0	4

係を示さないならば平衡状態にないことを意味する。

2-2 実験結果

Fig. 2 は, Ar-H₂ 混合ガスプラズマの分光計測において Ar からの放射光と H からの放射光を, それぞれ(2)式の関係でプロットしたものである。Ar, H ともプロット点は比較的よい直線関係を示しているので, それぞれのガス種が平衡状態にあることがわかる。しかし, 直線の傾きは同じではなく, Ar と H とが同じ温度でないことをも示している。このプラズマの半径方向の温度分布を Fig. 3 に示す。大気圧下で発生させたプラズマであるにも関

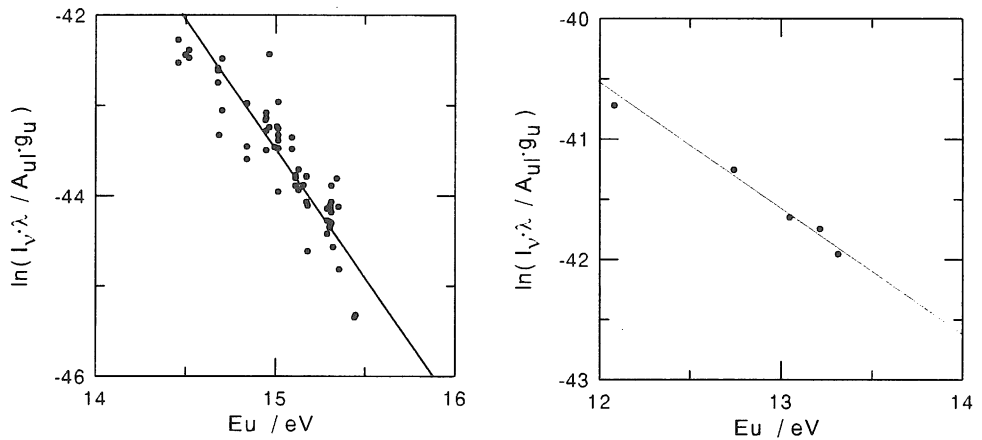


Fig. 2 Ar-H₂ プラズマの Ar, H 原子のボルツマンプロット

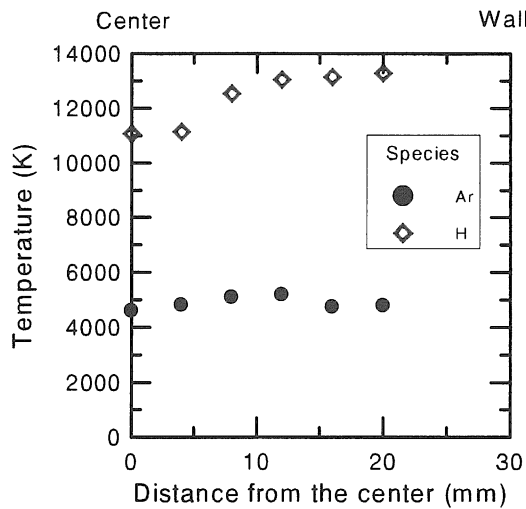


Fig. 3 Ar-H₂ プラズマの半径方向の温度分布

ならず, Arの温度とHの温度が大きく異なっていることがわかる。このことから, Ar-H₂ プラズマ内では, Ar及びH原子はそれぞれボルツマン分布に従っているにもかかわらず, 全体としては熱的平衡状態ではないことが明らかとなった。また, Fig. 4 には, 同様にして得られた, Ar-N₂ ガスプラズマのそれぞれのガス成分の半径方向の温度分布を示した。この場合 ArとNの間に大きな温度差は観察されず, 熱的平衡状態が成り立っていると考えられる。

2-3 考 察

以上の結果に対し, Ar-H₂ プラズマと Ar-N₂ プラズマ内でのエネルギーの流れおよび緩和時間の観点から検討を加えてみる。RF コイルの中央部分では, 水素及び窒素分子はそれぞれ原子状に完全に解離していると考えられる。従って, それぞれの原子の割合は, ガス流量から求めることができる。今, 大きなエネルギーを持つ質量 m_1 の粒子がより小さなエネルギーを持つ質量 m_2 の粒子と衝突しながら余分なエネルギーを失うまでのエネルギー緩和時間を τ (1-2) とすると(3)式のように表される¹⁵⁾。

$$\tau (1-2) = \frac{(m_1 + m_2)^2}{(2m_1 \cdot m_2) \cdot (v_1 \cdot N_2 \cdot \sigma_1)} \quad \text{---- (3)}$$

一方, 1, 2とも電子の場合には, エネルギーの緩和時間は, (4)式のように表される¹⁵⁾。

$$\tau (e-e) = \frac{m_e^{1/2} \cdot (3 \cdot \kappa \cdot T_e)^{3/2}}{8 \times 0.714 \cdot \pi \cdot N_e \cdot e^4 \cdot \ln \Lambda} \quad \text{---- (4)}$$

ここで, $\ln \Lambda$ は1に近い値であることが知られている¹⁵⁾。電子密度 N_e は, Saha の式から決定した。

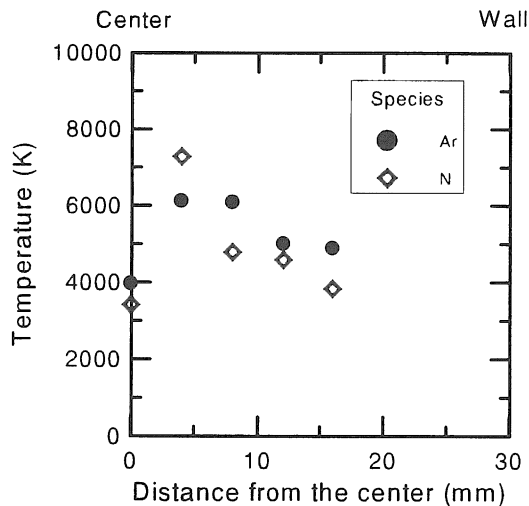


Fig. 4 Ar-N₂ プラズマの半径方向の温度分布

それぞれの衝突に関する本実験条件でのエネルギーの緩和時間 τ (1-2) を推定し、Table 2 にまとめた。

エネルギー緩和時間の結果から、①電子の Maxwell Boltzmann 分布は非常に早く達成されている、②電子から水素原子へのエネルギー移行に要する時間は、電子からアルゴン原子または窒素原子に要するそれに比べて非常に短い、③同種原子間のエネルギー緩和時間 τ (Ar-Ar), τ (N-N) は、電子と Ar, N 間のエネルギー緩和時間 τ (Ar-e), τ (N-e) に比較して短いことなどがわかる。

以上の結果から、Ar-H₂ プラズマ内と Ar-N₂ プラズマ内ではエネルギーの流れが異なるといえる。すなわち、Ar-H₂ プラズマでは、電気エネルギーは、まず最初に電子に与えられ電子が加熱される。その後、電子のエネルギーが水素原子に与えられ、水素原子は電子とほぼ同じ温度に達する。アルゴン原子は、主に水素原子により加熱される。アルゴン原子の数は、水素原子の数よりも十分多いため、アルゴン原子が十分加熱される。また、同種間のエネルギー緩和時間は短いため、同種間内では励起原子は Maxwell-Boltzmann 分布に従う。しかし、各種の温度は、 $T_e = T_H > T_{Ar}$ となる。一方、Ar-N₂ プラズマでは、電子から各原子へのエネルギーの移行の時間は、Ar, N とほぼ同じである。このため、各原子とも電子との衝突により加熱される。電子と Ar, N 間のエネルギーの移行は、エネルギー緩和時間からもわかるように十分速いものではない。一方、同種間のエネルギーの緩和は十分速い。このことから、同種間では、Maxwell Boltzmann 分布に従うが、異種間では異なる温度を持ち、 $T_e > T_{Ar} = T_N$ となる。

エネルギー緩和時間は、最も遅い Ar-e 間でも 10^{-6} s 程度と十分短い時間であり、このことのみからプラズマ内のエネルギーの流れを詳しく論じることはできず、今後さらなる研究が必要と考えられる。

現在まで、大気圧下の熱プラズマは、局所的熱平衡が成立していると言われてきた。しかし、これまで述べたように、おのおの種間でエネルギーの緩和時間に大きな差がある場合には、同種間では熱的平衡状態にあるものの、異種間では温度が異なり全体として熱的平衡が成立しない場合があることがわかった。H. A. Denulescu and E. Pfender¹⁶⁾ らは、1次元の数値解析から、このような現象は、電場の大きい RF プラズマだけでなく DC アークプラズマでもアノード近傍で発生しうると予測している。

プラズマ内での化学反応の解析や熱プラズマの化学反応への応用の場合、このような熱的非平衡状態が存在することを考慮しておかなければならない。さらに、このような非平衡を

Table 2 衝突におけるエネルギー移動の緩和時間

τ (e-e) = 4×10^{-11} sec	τ (H-Ar) = 7×10^{-7} sec
τ (e-Ar) = 2×10^{-6} sec	τ (N-Ar) = 7×10^{-8} sec
τ (e-N) = 6×10^{-7} sec	τ (H-H) = 2×10^{-8} sec
τ (e-H) = 4×10^{-8} sec	τ (N-N) = 5×10^{-8} sec
	τ (Ar-Ar) = 5×10^{-9} sec

利用することにより、新しい化学反応プロセスを構築できる可能性もある。

3 Ar-H₂ プラズマによる金属酸化物のインフライト還元

分光法によるプラズマ内の温度分布の測定の結果、プラズマトーチ内の各ガス種の励起温度は 5000 K 以上であること、水素については 10000 K 程度と活性化されていることが判明した。高温・活性種の存在など熱プラズマは、酸化物の還元反応にとって非常に好適な場を提供し、新しい還元プロセスの構築を可能にすると考えられる。

現在までに Ar-H₂ プラズマや Ar-炭化水素プラズマによる酸化物の還元については多数報告されている¹⁷⁻²⁰⁾。これらの多くは、酸化物にプラズマを照射する方法で研究されており、ルツボの冷却やプラズマ照射の比表面積が小さいことから高温や活性種などプラズマの持つ特質を十分に利用するのは困難であると考えられる。本研究では、プラズマの持つ高温や化学的性質など本来の特質を調査し、Ar-H₂ プラズマの還元力を明確にするためプラズマフレーム内でのインフライト還元反応を試みた。すなわち還元剤として水素に着目し、安定度の異なる Fe₂O₃、Cr₂O₃、TiO₂、Al₂O₃ の粉末を Ar-H₂ プラズマ内に直接供給することによりプラズマ内の水素の還元力について検討を行った。

3-1 実験方法

本研究では、プラズマ内での粒子の滞留時間を十分得られるように、Fig. 5 に示すよう

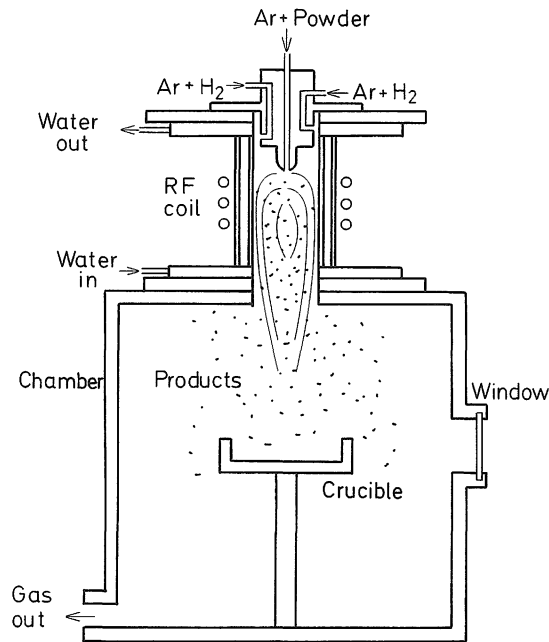


Fig. 5 実験装置概略図

な高周波プラズマトーチを用いてプラズマ内反応の実験を行った (Fig. 1 に示すハイブリッドプラズマトーチの DC トーチ部を粉体供給用ノズルに変更)。高周波プラズマトーチは、内径 60 mm, 長さ 200 mm の水冷された石英の 2 重管に, 3 回転の RF コイルを設けたものである。

実験条件を Table 3 に示す。実験には還元力の調査を行うことを目的に, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 の酸化物の安定度の異なる 4 種類の酸化物を用いた。プラズマは, 系内を Ar 置換した後, ノズルと石英管の隙間から Ar- H_2 混合ガスを導入し, 大気圧下で 4 MHz の高周波により発生させた。酸化物の粉末は, トーチ上部のノズルから Ar ガスをキャリアーにプラズマ内に吹き込まれた。実験終了後, 水冷銅ルツボ, チャンバー壁に付着した粉末を別々に回収した。水冷ルツボ内から回収された粉末には, 未反応のままプラズマ中を通過した原料粉末そのものが多量に含まれていた。従って, チャンバー壁から回収された粉末について, X 線回折による生成物の同定, SEM による形状, 大きさの観察, および, 粒径分布の調査を行った。粒径分布については, Cilas Alcatel 社製の HR-850 型のグラニューラメーターを使用した。

3-2 実験結果

Fig. 6, 7 に, 原料及び反応生成物の X 線回折結果の 1 例を示す。また, Table 4 に X 線回折による生成物の同定結果および SEM による形状の観察結果をまとめた。

Fe_2O_3 からの生成物は, $\alpha\text{-Fe}$ であり酸化物を含んでいない。 Cr_2O_3 からの生成物は, Fig. 6 に示すように金属 Cr と Cr_3O_4 , Cr_2O_3 の混合物であった。Fig. 7 に示すように, TiO_2 は, Ti_2O_3 や Ti_3O_5 に還元された。 Al_2O_3 については, 還元されなかったが, 生成物のほとんどが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変態していた。

Fig. 8 に反応生成物の SEM 観察写真の代表例を示す。Fig. 8(a) に示すように, Fe_2O_3 からの生成物の多くは, 非球状である。 Cr_2O_3 および TiO_2 からの生成物は, Fig. 8(b), (c) に示すように球状と非球状の粒子を両方含んでいる。 Al_2O_3 からの生成物は, Fig. 8(d) に示すようにほとんどが球状のものであった。

粒径分布の一例として, Fig. 9, 10 に, TiO_2 と Al_2O_3 の原料粉末とこれらの Ar- H_2 プラズマを用いた場合の生成物の粒径分布を示した。 Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 の生成物の平均粒径は, 一例を Fig. 9 に示すようにそれらの原料の平均粒径より大きくなっていた。一方,

Table 3 実験条件

No	Raw Material	RF Power (kW)	Ar (NI/min)	H_2 (NI/min)	Powder feeding rate (g/min)
1	Fe_2O_3	51.0	57	3	0.45
2	Cr_2O_3	51.9	57	3	0.67
3	TiO_2	47.6	57	3	0.68
4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	48.5	57	4	0.50

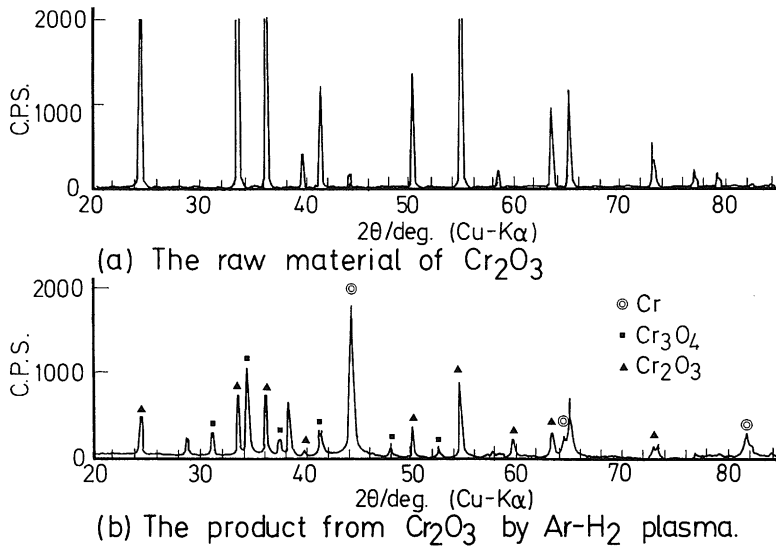


Fig. 6 X-線回折パターン

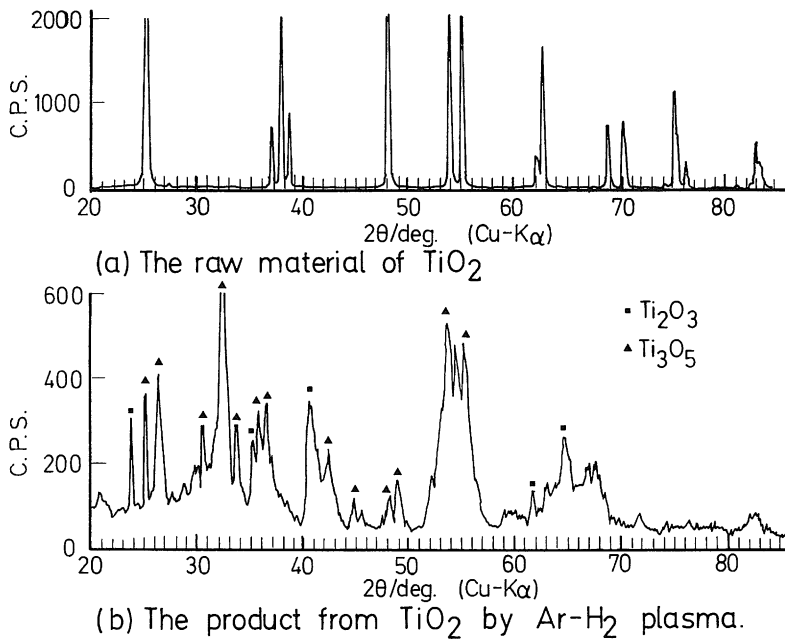
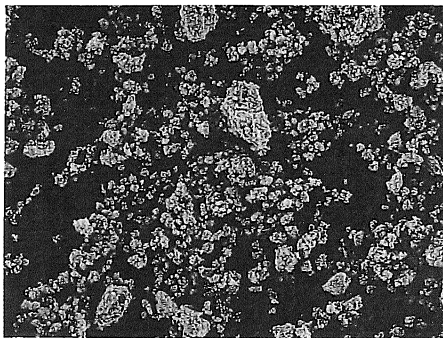
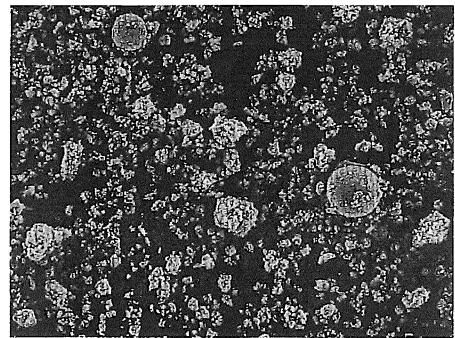
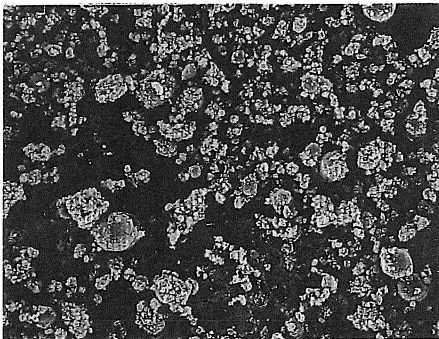
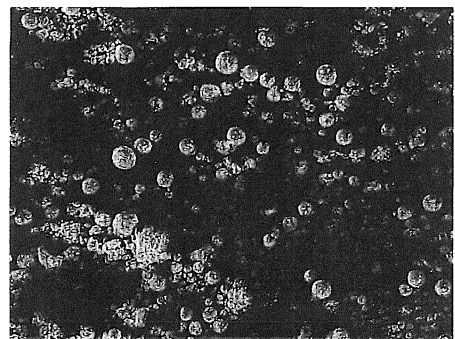


Fig. 7 X-線回折パターン

Fig. 10 に示すように、 Al_2O_3 からの生成物の平均粒径は、原料よりも小さくなっており、粒径分布も $7\ \mu\text{m}$ と $40\ \mu\text{m}$ のあたりにピークをもっていた。

Table 4 生成物の種類とその形状

No	Raw Material	Products	Shape
1	Fe_2O_3	$\alpha\text{-Fe}$	non-sphere
2	Cr_2O_3	$\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	non-sphere + sphere
3	TiO_2	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_3\text{O}_5$	non-sphere + sphere
4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$(\alpha + \delta)\text{Al}_2\text{O}_3$	sphere + non-sphere

(a) from Fe_2O_3 (b) from Cr_2O_3 (c) from TiO_2 (d) from Al_2O_3 Fig. 8 Ar- H_2 プラズマでの生成物の SEM イメージ

3-3 考 察

3-3-1 熱力学的検討

本実験での生成物は、非球状および球状の混合物であった。また、生成物の粒径分布は、原料の粒径分布と大きく異なっていた。これらの結果は、プラズマに供給された粒子がプラズマ内で加熱され、熔融、蒸発を行った後、冷却または急冷された結果であると考えられる。また、急冷された場合、高温での平衡相を保持していると考えられる。平衡状態図は、ある温度に

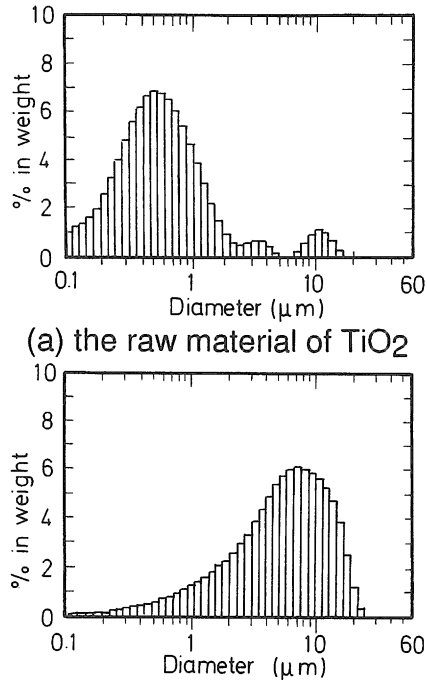
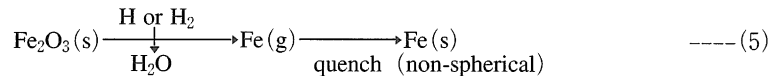


Fig. 9 粉体の粒径分布

おける平衡状態を知るのに非常に有効である。そこで、熱力学的平衡状態計算プログラム SOLGASMIX²¹⁾ を用いて、各々の反応系における各温度での平衡状態を算出した。計算に必要な熱力学的データはJANAFのデータ²²⁾ を利用した。その結果の一例をFig. 11 に示す。

(1) Fe 系

Fig. 11(a) に示すように、本実験条件では、1809 K の温度までは固体状の金属鉄と H_2O が安定である。金属鉄は、1809 K 以上では液相となり、2000 K 近傍から蒸発が始まり、2200 K 以上ではすべて気体となる。 Fe_2O_3 を Ar- H_2 プラズマに供給して得られた生成物は、金属鉄であり、その形状は非球状であることから、還元機構としては、式(5)に示したように気体状の Fe が急冷されたものと考えられる。



(2) Cr 系

Fig. 11(b) に示すように Cr_2O_3 は水素により還元され 2000 K 以上の温度でガス相として存在している。金属 Cr を得るために、Cr-O-H システムは 2000 K 以上に加熱され少なくとも 2000 K から急冷されなければならない。金属 Cr 粒は、ガス状の Cr から非球状粒子として析出すると考えられる。反応機構を式(6)に示す。

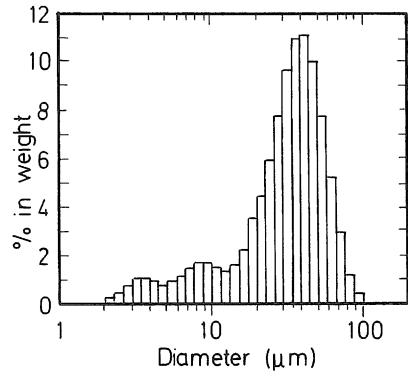
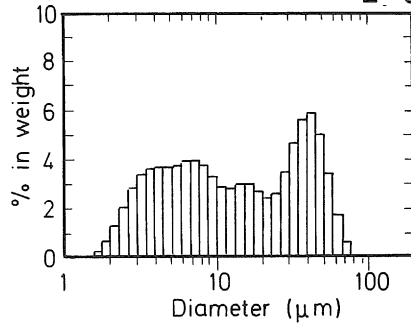
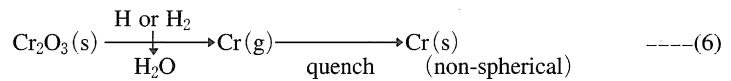
(a) the raw material of Al_2O_3 (b) The product from Al_2O_3 by Ar- H_2 plasma

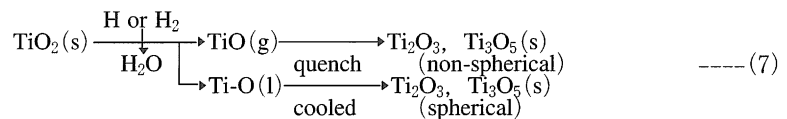
Fig. 10 粉体の粒径分布



(3) Ti 系

Fig. 11(c) に示すように、 TiO_2 が水素とともに 1400 K 程度に加熱されると Ti_3O_5 に還元され、1850 K 以上で Ti-O 融体となる。

Ti-O-H 系の反応機構は、以下のように考えられる。式(7)に示すように、 TiO_2 粒子は、水素とともに加熱されると Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 、 TiO に還元される。そのうちのいくらかは、2300 K 以上で TiO ガスとして蒸発する。冷却過程で、ガス状の TiO が非球状粒子として析出し Ti_2O_3 または Ti_3O_5 まで酸化される。完全に蒸発できずに残った粒子は、 Ti_3O_5 や Ti_2O_3 の液体から球状粒子として冷却される。



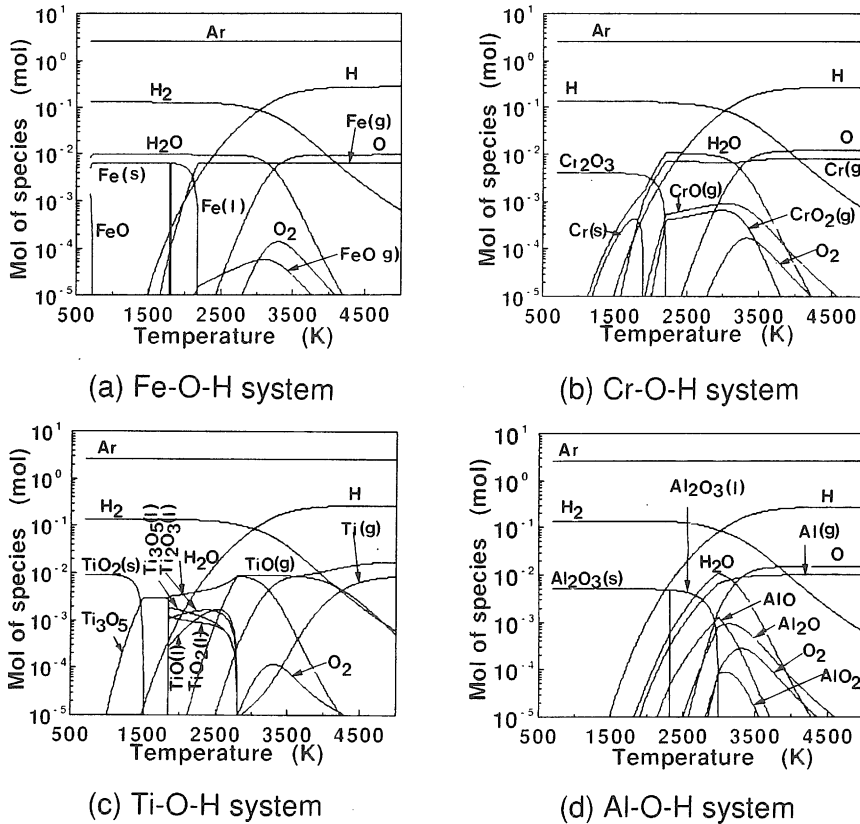
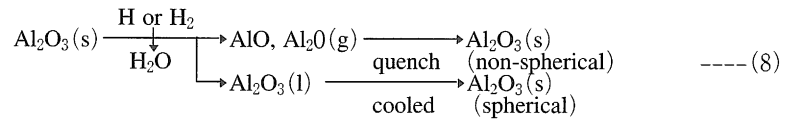


Fig. 11 SOLGASMIX の計算による平衡状態図

(4) Al 系

Al_2O_3 は、Fig. 11(d) に示すように 2327 K で溶融し 2800 K 以上で Al, AlO, Al_2O として蒸発する。

反応機構は以下のように考えられる。式(8)に示すように Al_2O_3 粒は 2327 K 以上に加熱され溶融する。さらに加熱され、一部は Al や AlO, Al_2O , AlO₂ のサブオキサイドとして蒸発する。Al やサブオキサイドのガスは、急冷され非球状粒子として析出する。これらの粒子は、急冷及び析出後の冷却過程で Al_2O_3 に酸化される。一方、完全に蒸発できずに残った粒子は、液相から球状粒子として冷却される。 Al_2O_3 をプラズマに供給した生成物中に球状粒子の多い原因は、 Al_2O_3 が高融点であること、原料の Al_2O_3 の粒径が今回用いた他の酸化物の粒径に比べて非常に大きいことであると考えられる。



3-3-2 プラズマ内粒子の蒸発

今回生成物として得られた球状、及び、非球状の粒子は、それぞれ熔融状態やガス状態から冷却ないしは急冷されたものと考えられる。従って、原料粉末は、プラズマの飛行中に熔融、蒸発されていなければならない。プラズマ内の反応機構は、プラズマ内での粒子の熱伝導に大きく左右されると考えられる。そこで、均一で高い温度を持つプラズマ内に球状の冷たい粒子が導入された場合を仮定して、球の1次元熱伝導から Ar, H₂ プラズマ内でそれぞれの粒子が完全に蒸発するに要する時間を求めた²³⁾。その結果をTable 5 に示す。Table 5 に示すようにプラズマの種類や粒子の種類により蒸発に要する時間は大きく異なる。ガス種による蒸発所用時間の差は、主にガスの熱伝導度の差に起因する。また、粒子の違いによる蒸発時間の差は、主に水素による酸化物の還元のされ易さや融点、沸点の差に起因すると考えられる。水素プラズマ内でのそれぞれの粒子の蒸発時間の短い原因は、プラズマの熱伝導率が高いことであると考えられる。また、Al₂O₃の場合、他の酸化物粒子に比較し蒸発時間が長いのは、Al₂O₃の融点および沸点が高いためであると考えられる。

本実験ではプラズマ内を粒子が飛行している間に反応を進行させるため、粒子の滞留時間は非常に重要な操作因子となる。本実験条件での、プラズマ内に供給された粒子のプラズマ内の滞留時間を推定してみる。プラズマトーチ内でのガス流れをピストンフロー、また、供給されたガスが 10000 K になると仮定する。本実験条件では、粒子がガスの流れに乗って運ばれる場合、その流速は 11.6 m/s と推定される。また、トーチの長さが 200 mm であることから粒子の対流時間は、およそ 20 ms である。この時間は、Table 5 に示した粒子の蒸発に要する時間に比較すると、Al₂O₃の場合を除き十分長い時間である。実験中は、チャンパー内にプラズマフレームが伸び、供給された粒子がチャンパー内を循環しながら飛行していることが観察されており実際の反応時間は更に長いと推測される。従って、本実験条件では、プラズマ内に供給された粒子は、プラズマ内を滞留中にほぼ完全に蒸発していると推測される。以上の結果は、前述した反応機構が妥当であることを裏付けるものである。

3-3-3 プラズマ内の活性種の働き

本研究では、プラズマ内の高温での熱的平衡とその状態の急冷による凍結（非平衡）の利

Table 5 完全蒸発までの所要時間 (ms)

raw material	Ar plasma	H ₂ plasma	N ₂ plasma
Fe ₂ O ₃	17.4	1.4	2.1
Cr ₂ O ₃	70.8	1.8	12.6
TiO ₂	64.2	2.0	6.9
α-Al ₂ O ₃	155.0	5.9	16.2

用により、 Cr_2O_3 のような安定な酸化物でも水素により還元できることを明らかにした。本実験結果だけでは、温度測定で得られた水素の非平衡の酸化物への還元への利用を明確にできないが、プラズマ内で水素原子のみがエネルギー状態が高く、還元に対して有利に働いていることは十分考えられる。従って、熱プラズマを化学的な反応に利用していくためには、プラズマの持つ高温だけでなく、活性種の存在や非平衡、急冷などの利用が有効であり、エネルギーの流れや活性種の挙動などプラズマ内の現象を理解すると共に、活性種を制御し化学反応に積極的に利用できる技術を開発することが必要である。

4. 熱プラズマの今後の利用とその課題

熱プラズマの特質の一つである高温と、酸化物の還元への応用を例に、熱プラズマの利用の可能性と課題について述べてきた。熱プラズマの利用の欠点は、発生のエネルギーに高価な電力が必要であり、プロセスが経済的に成り立つ場合が多くないことである。しかし、地球環境問題の高まりから、廃棄物処理に関する認識が高まり、場合によっては、プラズマを用いる方が総合的なメリットが見いだされるようになりつつある。このような観点から、近年では、熱プラズマの特質を利用した、有害物の分解²⁴⁻²⁶⁾ や、固体廃棄物の熔融処理技術²⁷⁻²⁹⁾ などの研究や、コールドプラズマを用いた排ガスの処理技術^{30,31)} の研究が数多くなされている。代表的な例を以下に簡単に述べる。

① 有害化学物質の分解

PCB, フロンガス, 半導体製造用ガスなどに代表される化学物質は、熱的、化学的に安定であり、かつ、直接、間接に環境に大きな影響を与えている。これらの物質は、化学的に安定であったり、通常の燃焼では、分解速度が遅い、分解そのものが困難である、あるいは、燃焼の雰囲気では他の有害物質を生成するなど、処理の困難なものが多い。

一方、熱プラズマは、雰囲気を制御し 10000 K 程度の高温を容易に得られ、ほとんどの物質を原子状にまで分解することが可能である。この性質を利用し、前述した有害な化学物質をプラズマで分解+無害化する試みが数多くなされている²⁴⁻²⁶⁾。その技術の一つに、プラズマによるフロンガスの分解がある²⁶⁾。プラズマによるフロンガスの分解は、Fig. 12, 13 に示すように、 H_2O で雰囲気を制御したプラズマ中に、フロンガスを導入することにより、 HCl , HF , CO_2 に変換し、急冷することによりダイオキシンなどの新たな有害物質の生成を防止している。このプロセスは、実証プラントが稼働し安全性、耐久性、経済性を実証中である。

② 焼却灰などの熔融処理, 金属回収

焼却灰や飛灰, 金属溶解などで発生するダストなどは、重金属などの有害物を含んでいる、かさ比重が比較的低い等の理由で、再利用が困難であり埋め立てにより最終処分される場合が多い。近年、有害物の溶出を防止する観点から管理型で埋め立て処分しなければならず処理コストが増大する、埋め立て地の不足が深刻になりつつある、など処分について様々な課題が出てきている。そこで、焼却灰などをさらに減容する、又は、再利用できる形に変換できる技術の開発が望まれている。そこで、熱伝導率が高く、高温が容易に得られる熱プラズ

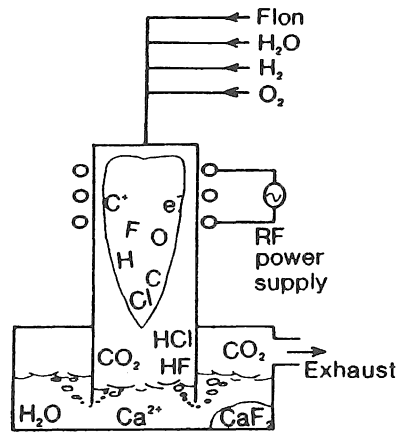


Fig. 12 フロンガスプラズマ分解の概念図

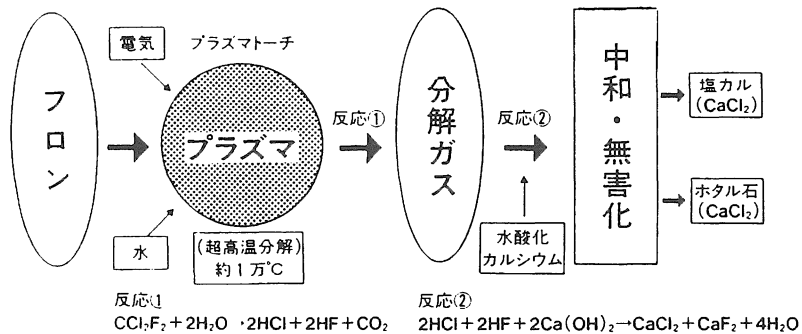


Fig. 13 フロン分解・無害化の原理

マを利用した溶融技術の開発が進められている²⁷⁻²⁹⁾。

Fig. 14 に焼却灰の溶融処理装置の一例を示す。プラズマによる高温により、焼却灰を加熱溶融させ、固化させることができる。さらに、固化した物を、コンクリート骨材などの再利用する試みがなされている。また、重金属の蒸発分離も試みられており²⁸⁾、ゴミ焼却灰だけでなく、飛灰や金属溶解ダストなどへの応用が可能である。

さらには、下水処理への応用技術が考えられる。現在、工場や家庭からの排水は、汚濁物を含む汚水を、化学的あるいは微生物を利用して固液分離し、水と固形物の処理が行われている。固形物は、汚泥あるいは活性汚泥などと呼ばれ、乾燥、焼却処理されているが、無機物などの有益な資源や重金属などを含むため、埋め立てなどが困難になると共に再資源化の要求が高まりつつある。この、汚泥処理にもプラズマの特質を活かし、有益な資源を回収すると共に残渣をスラグ化し無害なものとして再利用できる可能性が高い。下水処理と組み合わせこのような技術開発も、プラズマの利用技術として有望である。今後、このような分野

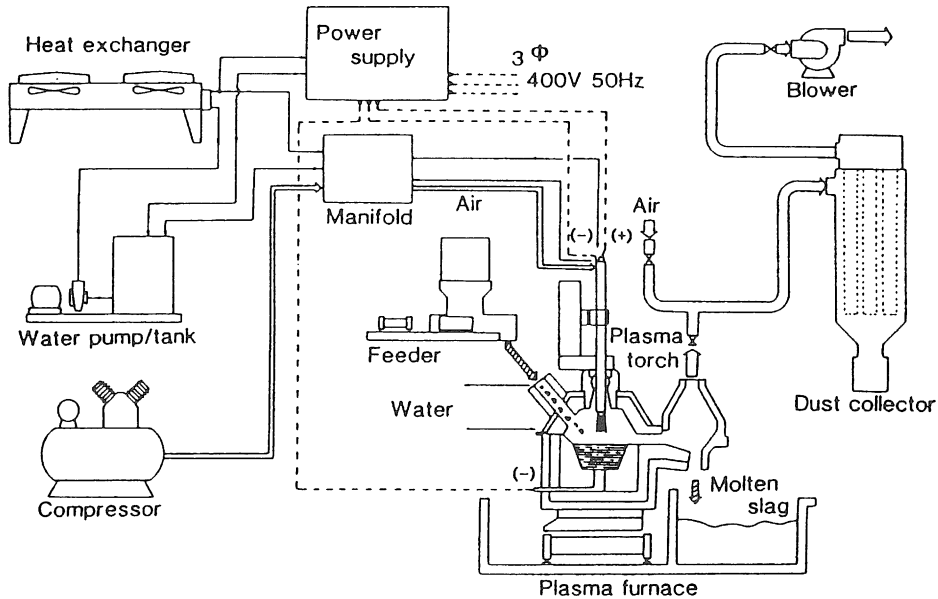


Fig. 14 焼却灰のプラズマ熔融処理装置の系統図

でのプラズマの利用技術が期待できる。

以上一例を簡単に述べたように、プラズマを利用した様々な廃棄物処理技術は、有効性が確認されつつあり、今後の利用技術の研究開発に大きな期待が寄せられている。

しかし、第2章で述べたように、最も基本となるプラズマ内の温度でさえも十分に理解されていない。高温や化学反応を利用したプロセスでは、反応の促進、効率化、制御などの観点から、プラズマの性質やその中での現象を理解することは不可欠であり、この解明が基礎研究での課題となる。また、プラズマを利用した廃棄物処理技術は、環境問題解決の一助となる有望な技術であり、今後さらなる研究開発が必要であると考えられる。

5. ま と め

熱プラズマに関し、分光による温度測定、酸化物のインフライト還元、今後の利用技術の開発について述べた。

温度測定の結果、大気圧下で発生させた Ar-H₂ プラズマでは、Ar と H の励起温度が異なり、局所的熱平衡が成り立っていないこと、その原因としてプラズマ内のエネルギーの流れが同種の原子間に比較し、異種原子間では遅くなっていることが原因と考えられることを明らかにした。

Ar-H₂ プラズマによる酸化物のインフライト還元では、Fe₂O₃、Cr₂O₃ は金属まで還元で

きること、反応機構としてプラズマ内の蒸発-解離とその後の急冷であることを明らかにした。

今後、プラズマ、特に熱プラズマの利用として、環境問題に関する廃棄物の処理技術への応用が有望である。これを実現させていくためには、プラズマ内での現象の理解、その制御、高温や活性種を十分に利用できる技術の開発など、今後、基礎、応用の両面からのさらなる研究が必要である。

【引用文献】

- 1) T. Kuwabara, K. Umezawa, T. Nuibe and M. Fukuyama: Proc. ISPC-8, (1987), 2247
- 2) 藤本英昭, 斉藤 忠, 清水基良, 清川雅充, 入谷秀樹, 西 誠治: 鉄と鋼, **77**(1991), 1649.
- 3) 松尾 享, 増田誠一, 池田隆稔: 鉄と鋼, **71**(1985), S135.
- 4) T. Yajima, O. Tamari, H. Kamiya, S. Hiratake, Y. Nakanishi, K. Kato H. Yamada and Y. Yoshida: Titan **2**(1986), 985
- 5) 三村耕司, 高橋享, 南条道夫: 資源素材学会誌, **106**(1990), 187.
- 6) F. Aratani, H. Baba, K. Yusita and Y. Sakaguchi: Proc. 9th ECPVSEC, (2988), 599.
- 7) K. Takeda, M. Ito and S. Takeuchi: ISIJ Int. **33**(1993), 976.
- 8) 納富啓: 溶射, **30**(1993), 75.
- 9) H. Murakami, T. Yoshida and K. Akashi: Adv. Ceram. Mater., **3**(1988), 423
- 10) 斉藤秀俊, 石黒 孝, 一ノ瀬幸雄: 真空, **31**(1988), 628.
- 11) 大野 悟, 宇田雅広: 日本金属学会誌, **48**(1984), 640.
- 12) T. Yoshida; J. Appl. Phys, **54**(1983) 640
- 13) T. Kitamura, K. Shibata and K. Takeda: Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., **2**(1989), P 257
- 14) 坂手弘明; 「温度計測の実務」日本工業出版 (1976)
- 15) L. Spitzer: Physics of Fully Ionized Gases, Interscience, New York, (1962), 133
- 16) H. A. Dinulescu and E. Pfender: J. Appl. Phys., **51**(1983), 640
- 17) 中村泰, 井藤三千寿, 石川英毅: 鉄と鋼, **66**(1980) p. 2100
- 18) M. Lemperle, A. Weigel: Steel Reseach, **56**(1985) p. 465
- 19) R. G. Gold, W. R. Sandall, P. G. Cheplick, D. R. MacRae: Ironmaking and Steelmaking, **4**(1977) 1 p. 10
- 20) 神谷昂司, 北原宣泰, 森中 功, 櫻谷和之, 尾澤正也, 田中 稔: 鉄と鋼, **68**(1982) p. 956
- 21) G. Erricon: Acta Chem., **25**(1971) p. 2651
- 22) M. W. Chase: JANAF Thermochemical Tables Third Edition, Journal of Physical and Chemical Reference Data, **14**(1985)
- 23) T. Kitamura, K. Shibata and K. Takeda: ISIJ Int., **33**(1993), P 1150
- 24) Chi S. Wang: ASME-PVP **320**(1995), 365
- 25) 板谷良平: プラズマ・核融合学会誌, **69**(1993), 919
- 26) 植松信行: 月刊廃棄物, (1994) No 12, 126
- 27) 山田基夫: 都市問題研究, **45**(1993), No 11, 104
- 28) 渡辺隆行, 神沢淳: 金属, (1994), No 3, 42
- 29) D. Neuschüz: Pure & Appl. Chem., **68**(1996), No 5, 1159
- 30) 小田哲治: 電気設備学会誌, (1995), No 11, 1139
- 31) 木藤栄寛: タクマ技報, **3**(1995), No 1, 15