

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：32407

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21331

研究課題名(和文) 燃料電池を用いた省エネルギー非熱プラズマ水質浄化の機能解明

研究課題名(英文) Energy reduction and efficiency of water purification technology using nonthermal plasma and fuel cells

研究代表者

桑原 拓也 (KUWAHARA, Takuya)

日本工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70602407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：水の電気分解により水素と酸素を発生し、酸素を殺菌・水質浄化効果の高いプラズマ形成オゾンの原料として利用し、水素を燃料電池の燃料とし発電して電力回収する燃料電池を用いた省エネルギー型非熱プラズマ水質浄化技術を提案し構築した。酸素発生エネルギー効率0.10 L/Whで99.9%と高純度な酸素をオゾン発生器に供給することが可能で有害な窒素酸化物を排出しない環境低負荷なシステムを完成させた。殺菌効果については、500 mLの風呂水に対して、オゾンのバブリングによって殺菌を行った結果、わずか5分で完全殺菌が可能であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：An energy-saving type of nonthermal plasma sterilization system is proposed and established. The system utilizes electrolysis of water to produce oxygen and hydrogen. The oxygen is a source of ozone for sterilizations, and the hydrogen is used for electric power generation in fuel cells. The system can supply the oxygen into a plasma ozonizer with an energy efficiency of 0.10 L/Wh at a high concentration of 99.9%, and the harmful nitrogen oxide is not generated as a byproduct. An environmental-friendly sterilization system is achieved. As for sterilization effect, bubbling of the produced ozone for only 5 min achieves a complete sterilization against 500 mL of used bathtub water.

研究分野：流体工学

キーワード：非熱プラズマ オゾン 燃料電池 殺菌 水質浄化 環境保全技術 省エネルギー 気液二相流

1. 研究開始当初の背景

近年、プラズマ殺菌技術が飛躍的に進化し、医療現場や食品加工への応用に向けた開発が盛んになっている。その理由は、常温で即効性があり、かつ高い殺菌効果をもたらす技術が必要とされており、プラズマ殺菌はこれらの要求に答え得る技術であるからである。一方、節水などの環境への配慮も相まって、水の循環利用が重要視され、水質浄化の重要度は増している。さらに、世界的に見た場合、安全な水を手に入れることができない人は世界に6億人以上いるといわれており、安全な水を手に入れるための水質浄化の先進技術が強く求められている。以前は塩素を用いる方法が主流であったが、近年はオゾン(O₃)を用いる方法が普及している。その理由としてO₃はフッ素に次いで酸化力が強いいため殺菌力・消臭力が極めて高く、残留時間が比較的短いこと、オゾン殺菌では耐性菌を作らないという利点が挙げられる。また、O₃は分解され酸素になるという無害性も理由の一つである。O₃は酸素(O₂)に無声放電などのプラズマ照射で生成される。しかし、別途O₂を原料として必要なことから、代わりに空気にプラズマを照射し、O₃を発生させる方法が一般的である。しかし、空気を原料とするO₃発生方法では、プラズマ照射の過程で窒素酸化物(NO_x)も発生する。NO_xは酸性雨や光化学スモッグの原因となる大気汚染物質であり、環境負荷を考えると空気を原料とするO₃発生方法は望ましくない。この観点からいえば、O₂からO₃を発生する方法が良いが、O₂ボンベが必要あるいは圧力変動吸着法(PSA)などの圧縮による空気の分留が必要で、装置の大型化やランニングコストが高くなるという問題がある。特に少量のO₂発生においてはエネルギーコストが高くなる傾向がある。環境汚染物質を排出せず、低コストで容易にO₂を供給し、そのO₂を原料とするO₃を用いた殺菌ならびに水質浄化技術が必要である。

2. 研究の目的

この背景のもと、本研究では、水の電気分解により水素(H₂)とO₂を発生し、そのH₂を燃料電池の燃料とし発電して電力回収し、O₂を殺菌効果の高いプラズマ形成オゾンの原料として利用する省エネルギー型非熱プラズマ殺菌浄化技術を提案する。提案する技術は水の殺菌浄化において環境汚染物質であるNO_xを排出せず、さらに電力回収により省エネルギー化を図る方法を用いているため、環境負荷の極めて小さい環境浄化技術であることに優位性がある。また、空気(N₂+O₂)ではなくO₂を原料とすることで高濃度プラズマ化学反応が起こり、少ない放電電力でオゾン発生が可能となり、省エネルギー化にも寄与する。本研究の主たる目的は以下の通りである。

(1) 燃料電池と電気分解を利用した酸素発生技術とプラズマ放電の最適化

水の電気分解におけるエネルギー消費と酸素発生率および燃料電池の発電効率の関係を実験と理論により明らかにする。結果をもとに発電用ならびに電気分解用の最適な燃料電池と電気分解装置を選定する。また、複数の燃料電池を接続することにより回収電力の向上を図り、エネルギー消費を評価し、省エネルギー酸素発生へ展開する。

(2) プラズマ形成O₃の殺菌機能の解明

O₃発生エネルギー効率の良いプラズマ放電の条件を解明する。また、オゾナイザに送り込む酸素濃度と生成されるO₃濃度の関係も明らかにする。消費エネルギーとO₃発生量、殺菌・消臭効果の基礎データを得る。殺菌効果の検証実験では一般細菌や真菌、大腸菌について調べる。

(3) 脱オゾン物質の選定と方法の検討

飲料時などの安全性も考え脱O₃方法について検討する。脱O₃効果のある物質を調べ、O₃分解時間や効率を明らかにする。活性炭、ゼオライト、酸化マンガンなどを候補としている。なお、脱O₃物質をO₃浄化では除去できない不純物の濾過装置としても用いる。

(4) 水質浄化におけるO₃注入方法の最適化

微細O₃気泡を発生できる機構を構築する。次に水質浄化において、O₃注入量を変化させ、気液二相流の流動様式と殺菌・消臭効果の関係を調査し、最適なO₃注入方法を見出す。

3. 研究の方法

(1) 水質浄化システムの設計と構築

水の電気分解と燃料電池を利用した省エネルギー型プラズマ水質浄化システムを構築する。図1にシステムの構成を示した概略図を示す。水素発生流量500 mL/minクラスの固体高分子電解質(SPE)型電気分解装置(YH-500HO, TMC製)により蒸留水(H₂O)を電気分解してH₂とO₂を発生させる。電気分解装置の消費電力P_{in}は250 W、発生酸素濃度は99.9%以上である。発生したH₂は発電能力30 Wクラスの高分子電解質膜(PEM)型燃料電池(H-30, Horizon製)のアノードに供給される。カソードは大気開放であり、空気中の酸素が自動的に供給される。燃料電池のセル数は14、スタックの効率はフルパワー時に40%である。燃料電池で発電した電流I_{FC}と電圧V_{FC}、電力P_{out}を測定する。負荷として可変抵抗器を用い、その抵抗値をrとする。水の電気分解で発生したO₂は非熱プラズマオゾナイザ(PA-022, Alita Industries, Inc.製)に供給される。オゾナイザでは誘電体バリア放電によりO₃を発生させる。消費電流は400 mA、出力電圧は5 kV、周波数は1 kHzである。消費電力は7.8 Wである。オゾナイザは

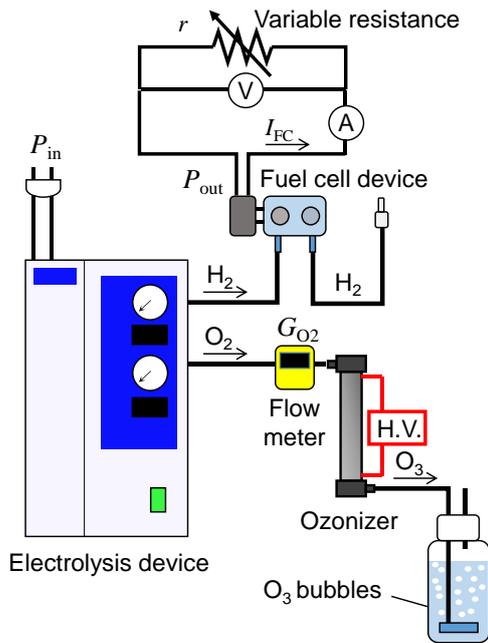


図1 省エネルギー型プラズマ水質浄化システムの概略図

空気を 2.5 L/min 供給した場合に流量 500 mg/h の O_3 を発生する能力を有する。水の電気分解で発生した O_2 の流量 G_{O_2} はオゾンナイザ上流部において流量計 (SEF-21A, 堀場エステック製) を用いて計測する。非熱プラズマオゾンナイザの消費電力は電力計 (TAP-TST7, サンワサプライ製) を用いて計測する。発生させた O_3 は浄化対象の水に供給され浄化に使用される。システムにおいて、 O_3 による水の浄化は貯水浄化と流水浄化の 2 通りの方法を行う。得られた O_3 濃度の測定も行う。

(2) 省エネルギー化の効果の検証

燃料電池で発生した電流 I_{FC} と電圧 V_{FC} の測定より、電力 P_{out} と可変抵抗の抵抗値 r を得る。得られた測定データをもとに電流 I_{FC} に対する抵抗値 r の関係式を近似により算出する。この関係式を用いて各パラメータ間の検定曲線を作成し、諸量の推定値を求める。次に電流 I_{FC} に対する電力 P_{out} の関係を明らかにする。オゾンナイザ上流の O_2 流量 G_{O_2} を電気分解装置で消費する電力 P_{in} から電力 P_{out} を差し引いた値すなわち正味の消費電力 P_{cons} より除することで O_2 発生エネルギー効率 ϵ_{O_2} を算出する。なお、燃料電池で発生した電力 P_{out} は回収電力に相当する。得られた O_2 発生エネルギー効率 ϵ_{O_2} を評価する。さらに、電気分解装置で消費する電力 P_{in} に対する電力 P_{out} の割合を水の電気分解における電力回収率 η_{re} とし、電力回収率 η_{re} を算出して評価する。

(3) 水の殺菌浄化効果の検証

浄化対象の水を 500 mL 容器に入れ、貯水浄化を行う。多孔質媒体を介して O_3 気泡を



図2 構築した省エネルギー型プラズマ水質浄化システム

発生させてバブリングにより水を殺菌浄化する。殺菌時間を 5 分間と 10 分間で行い、未殺菌の水と比較して殺菌効果を検証する。効果の検証においては、水中に含まれる一般細菌、ブドウ球菌、大腸菌群、カビ・酵母 (真菌) について調べる。

4. 研究成果

(1) 水質浄化システムの設計と構築

水の電気分解と燃料電池を利用した省エネルギー型プラズマ水質浄化システムを構築した。図2に構築した省エネルギー型プラズマ水質浄化システムの写真を示す。

水質浄化後の O_3 を分解する脱 O_3 物質として活性炭を選定した。その理由は比較的安価で入手しやすく、さらに分解し際し外部からの入力エネルギーが不要であるという利点があるからである。 O_3 分解時間や効率の検証までには至らなかったが、今後明らかにしていく。

水質浄化の際に O_3 を処理対象の水に注入する方法として、貯水浄化においては多孔質媒体を介して O_3 気泡を発生させてバブリングする方法を用いた。流水浄化では微細気泡による浄化が必要であるため O_3 注入部をベンチュリ構造にすることにより微細 O_3 気泡を注入することができるように最適化した。

(2) 省エネルギー化の効果の検証結果

水の電気分解と燃料電池をプラズマ水質浄化システムの省エネルギー特性について調べた。図3に電力回収特性を調べるために得た燃料電池からの出力電流と電力の関係を示す。最大で 28.6 W の電力を得た。また、

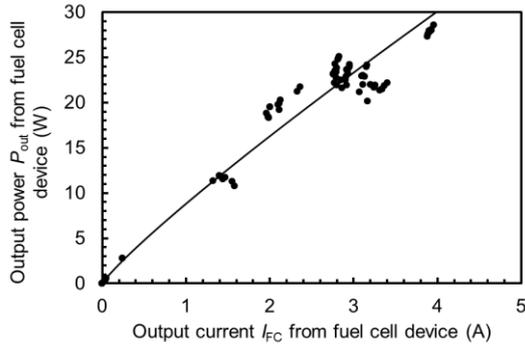


図3 燃料電池からの出力電流と電力の関係

図中の曲線は実験データの近似により算出した電流 I_{FC} に対する抵抗値 r の関係式より得られた検定曲線を示す。

図4に燃料電池で発生した電流（回収電流）に対する O_2 発生エネルギー効率 ϵ_{O_2} を示す。実線は検定曲線である。 ϵ_{O_2} は最大で 0.10 L/Wh であった。同程度の O_2 発生能力を有する PSA 方式 (O_2 供給流量 = 0.5 L/min, 消費電力 170 W) の O_2 発生装置 ϵ_{O_2} と比較すると PSA 方式の ϵ_{O_2} が 0.18 L/Wh (O_2 濃度 > 90%) であるのに対し、本システムの ϵ_{O_2} は 0.10 L/Wh (O_2 濃度 > 99.9%) であった。 O_2 発生エネルギー効率 ϵ_{O_2} のみを比較すると PSA 方式の 56% 程度 (= $0.10/0.18 \times 100$) の効率であるが、 O_2 濃度が極めて高いため、 O_3 発生の際に大気環境汚染物質である NO_x を発生するリスクを極限までに抑えることができる。

図5に燃料電池で発生した電流（回収電流）に対する電力回収率 η_{re} の関係を示す。電力回収率 η_{re} は最大で 11.4% であった。図の実線で示されている検定曲線により回収電流の増加に伴い電力回収率 η_{re} も向上し、5.5 A に達すると 15% に達すると見積もられる。また結果的に電気分解で発生し燃料電池に供給された H_2 は過剰であり、この過剰な H_2 をさらに燃料電池に供給することで回収電力を向上させることができると考えられ、今後の課題として引き続き調査する。

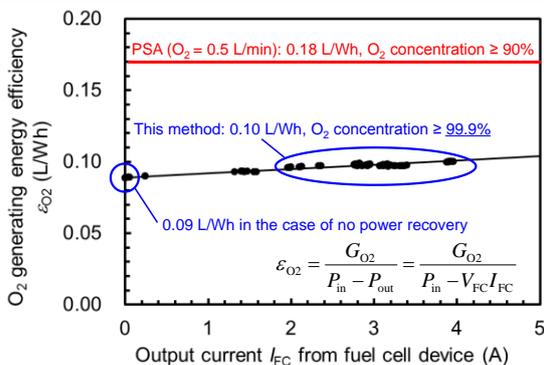


図4 燃料電池で発生した電流（回収電流）に対する O_2 発生エネルギー効率 ϵ_{O_2}

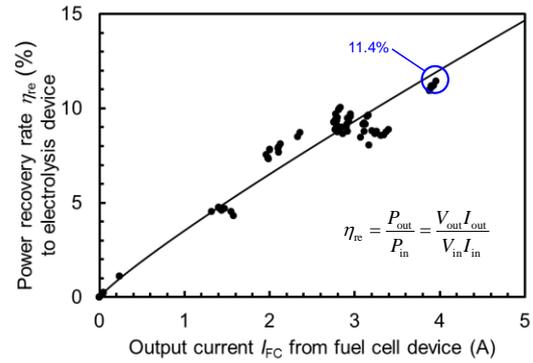


図5 燃料電池からの出力電流と電力の関係

(3) 水の殺菌浄化効果の検証結果

浄化対象の水を 500 mL 容器に入れ、貯水浄化を行った。多孔質媒体を介して O_3 気泡を発生させてバブリングにより水を殺菌浄化した。発生した O_3 濃度を検知管を用いて測定した結果、 O_3 濃度は 4,200 ppm と高濃度であった。このときのオゾンイザへの O_2 供給流量 G_{O_2} は 0.37 L/min であった。殺菌時間を 5 分間と 10 分間で行い、未殺菌の水と比較して殺菌効果を検証した。効果の検証においては、水中に含まれる一般細菌、ブドウ球菌、大腸菌群、カビ・酵母（真菌）について調べた。風呂の残り湯を殺菌検証の対象とした。

図6に未処理の水と 5 分間殺菌した水を細菌検出紙（サンコリ，サン化学製）上で培養した結果の写真を示す。一般細菌、ブドウ球菌、大腸菌群はインキュベータ内で 24 時間 36°C で培養し、カビ・酵母（真菌）は 48 時間 25°C で培養した。写真の (a) 一般細菌、(b) ブドウ球菌、(c) 大腸菌群、(d) カビ・酵母（真菌）中で、未処理の水において、(a) 一般細菌と (c) 大腸菌群のコロニーが確認された。しかし、5 分間ならびに 10 分間殺菌した水ではいずれの菌においてもコロニーが確認されなかった。

図7に未処理の水と 5 分間および 10 分間

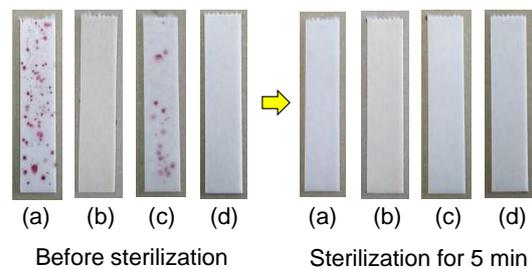


図6 未処理の水と 5 分間殺菌した水を細菌検出紙上で培養した結果。(a) 一般細菌、(b) ブドウ球菌、(c) 大腸菌群、(d) カビ・酵母（真菌）。

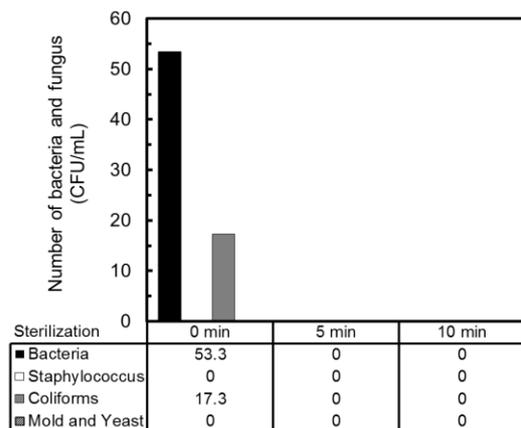


図7 未処理の水と5分間および10分間殺菌した水を細菌検出紙上で培養したコロニー数の結果

殺菌した水を細菌検出紙上で培養したコロニー数の結果を示す。結果より5分間で完全殺菌可能であることが示された。なお、未処理ならびに殺菌後の水をpH計(PH-6011, カスタム製)を用いて測定したところ、未処理の水はpH 7.2、5分間殺菌した水はpH 7.5、10分間殺菌した水はpH 7.4であり、殺菌浄化にともなうpHの大きな変化は見られなかった。

今後、完全殺菌可能な最短の時間の検証ならびに殺菌する水の量を増加させて検証を行い、殺菌浄化に要する処理する水の単位体積あたりのエネルギー消費率の最適化を行う。また、これらの結果をもとに流水浄化へと展開する。

以上の研究成果を以下にまとめる。

- (1) 電気分解と燃料電池を用いることにより環境負荷を低減する非熱プラズマ水質浄化システムの提案ならびに設計と構築を行った。
- (2) 省エネルギー化の効果の検証を行った結果、最大で28.6 Wの電力を得た。O₂発生エネルギー効率 ϵ_{O_2} は0.10 L/Whであり、O₂濃度は99.9%以上であるため、有害なNO_xの発生を抑制できる。電力回収率 η_e は最大で11.4%であった。また、回収電力やO₂発生エネルギー効率や電力回収率を見積もるための検定曲線を得た。
- (3) 水の殺菌浄化効果の検証結果、細菌ならびに真菌に対して、わずか5分間で水の完全殺菌が行えることが分かった。

得られた研究成果は学会、国際会議、学術論文で発表していく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計2件)

- ① T. Kuwahara, Fundamental characteristic of reduction of energy consumption in nonthermal plasma water sterilization using electrolysis of water and fuel cells, 9th Kyoto International Forum for Environment and Energy (9th KIFEE), March 9, 2017, Kyoto (Japan).
- ② 桑原拓也, 根岸エドワード海, “オゾン発生における燃料電池を用いた電力回収の基礎特性”, 平成27年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 電気学会基礎・材料・共通部門, 金沢(金沢大学), 2015年9月17日.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

日本工業大学 環境応用流体工学研究室

<https://sites.google.com/site/labkuwahara/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑原 拓也 (KUWAHARA, Takuya)

日本工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 70602407