

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656192

研究課題名（和文） 水中気泡の個別制御とプラズマ同期による革新的促進酸化技術の研究

研究課題名（英文） Pulsed plasma generation in synchronized gas bubbles in water for advanced oxidation processes

研究代表者

安岡 康一 (Yasuoka Koichi)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00272675

研究成果の概要（和文）：

プラズマによる水中難分解有機物を分解除去するための革新的技術として、水中に生成する気泡を制御し、かつ気泡に同期したプラズマ生成技術を確立した。供給ガスに圧力脈動を加えることで気泡とプラズマの生成制御を実現し、この結果気液界面でおこるプラズマ化学反応過程の制御が可能となった。さらに気泡内プラズマの多数個同時生成を実現し、高度水処理システムの新たな領域を開拓した。

研究成果の概要（英文）：

Plasma generated in gas bubbles enabled efficient decomposition of harmful substances in water. By adding a pressure pulsation on the feeding gas flow, a synchronized formation of the plasma and the bubbles has been successfully demonstrated. The synchronization enabled not only to control the plasma-chemical reactions at the gas-liquid interface but also to generate a multiple generation of the plasma in gas bubbles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：電気機器、電気機器、水処理、水中プラズマ、気泡制御、酸化処理、環境技術

### 1. 研究開始当初の背景

水の再生利用は世界共通の優先課題と認識されている。実用化されている技術として膜分離技術があるが、その過程は「ろ過」「殺菌」「吸着」「イオン交換」「逆浸透膜」と複雑であり、また分離・吸着した不純物・有害物や微生物は分解されずに残る課題がある。一方水中プラズマを使用すると、水に含まれる難分解有機物を完全分解し、分解後に残るのは特定のイオンと二酸化炭素および水だけである。このように本質的に優れたプラズマ方式の実用化を阻む課題は、反応効率の低さと、大型化の困難さである。

筆者らは処理水中に酸素、空気、アルゴンといったガスを流して水中に気泡を作り、その内部にプラズマを生成して、気液界面のプラズマ化学反応を用いて水中難分解有機物を直接分解する研究を継続している。この過程で、ヒドロキシラジカルを使った分解処理や、ヒドロキシラジカルでも分解できない有機フッ素化合物の高効率分解を世界で初めて実現してきた。この方式において反応効率の向上と大型化を実現するためには、気泡およびプラズマの同期生成技術、および複数気泡の生成と形状制御技術が必須であると考えられた。

## 2. 研究の目的

水中気泡内プラズマの発生方式を根底から見直すため、処理水中に発生させるミリメートル程度の気泡を、供給ガス圧力の脈動制御を用いて特定の時刻に生成する制御技術を確認し、つづいて気泡が成長した任意の時刻にプラズマ発生させる技術を開発する。これにより任意形状の気泡内部にプラズマを生成でき、プラズマと処理液界面の反応表面積を制御できるようにする。さらに同方式を拡張して、多数個の気泡生成およびプラズマ同期生成を実現し、次世代先端水処理方式の基盤技術を確認する。

## 3. 研究の方法

図1に気泡プラズマ同期制御型のプラズマリアクタを示す。1リットル程度の処理水を満たしたガラス密閉容器下部にセラミック板を密着させた。セラミック板には直径数100  $\mu\text{m}$ の細孔を開け、細孔を通してガスを処理水に送り気泡を形成させた。この例では10個の細孔がセラミック板に開けられている。なお処理水の表面張力の影響で細孔を通して処理水が下に流れることはなかった。

セラミック板の細孔下部にはメッシュ状金属電極を置き、インダクタなどを介して高電圧パルス電源に接続した。プラズマを安定生成するためには電圧降下素子が必要であるが、ここではインダクタを使用した。なお抵抗を使用した場合の電力損失はプラズマでの電力損失を上回ることがわかっている。

セラミック板下部は密閉し、内部にはプラズマ生成用の大気圧酸素やアルゴンガスなどを、流量1リットル/分程度で供給した。また、気泡生成を時間制御するため、ガス流に圧力脈動を加えた。ガス流はオーディオスピーカの前面を經由して細孔に向かうが、スピーカをノコギリ波で駆動することで圧力脈動を加えた。

気泡が処理水中に形成された時刻に合わせて、図1下部に示す高電圧パルス発生回路の半導体スイッチを導通させた。出力電圧の最大値は約8 kV、パルス幅数100 ns~数  $\mu\text{s}$ とした。

処理対象水はメチレンブルー溶液とし、初期濃度を12 mg/Lに調整してリアクタに注入した。気泡内プラズマを生成すると、メチレンブルーが酸化されて処理液は脱色されたが、その過程での濃度変化を測定し、メチレンブルーの脱色状態を定量評価した。

気泡ははじめ細孔程度の大きさで、次第に径を増してやがてセラミック板から離脱した。この周期は10 ms程度のため、気泡生成時刻を時間原点としてこの間にプラズマ生成時刻を設定して、プラズマ酸化作用の違いを測定した。図2は気泡生成とプラズマ生成

信号の一例を示す。気泡はノコギリ波の立ち上がりで生成されはじめ、たちが下がりて離脱する。この場合の気泡生成周期は25 ms、つまり40 Hzである。また気泡生成信号から遅れてプラズマ生成用の矩形波パルス電圧を半導体スイッチに加えた。図2の例では気泡生成信号から4 ms後に半導体スイッチを投入する矩形信号を加えたことを示す。

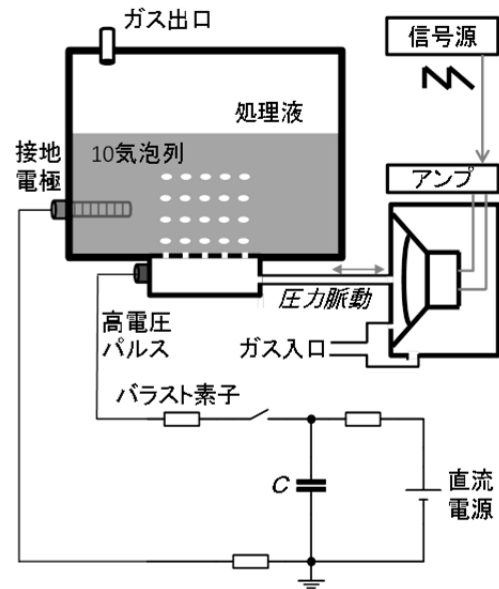


図1 気泡プラズマ同期制御型リアクタ

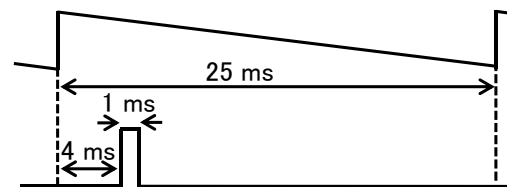


図2 制御信号

## 4. 研究成果

1つの酸素気泡内で生成したパルスプラズマ写真を図3に示す。ICCDカメラを使用し露光時間は400 nsとした。上2つはアルゴン気泡内のプラズマで、下2つは酸素気泡内のプラズマである。アルゴンプラズマは酸素プラズマに比較して生成が容易であり、気泡内に一様に広がった。図3(a)(c)はノコギリ波立ち上がりから4 ms後に矩形パルスをスイッチに加えた場合の写真で、図3(b)(d)は7 ms後である。正極性のパルス電圧波高値は6~8 kVでピーク電流値は最大10 A程度である。図3(a)(c)の場合は、気泡径は最大ではないため、その内部に生成されたプラズマ長は、図3(b)(d)と比較して短い。これに対して図3(b)

(d)では、気泡内面に沿ってプラズマが長く進展していることがわかる。このようにプラズマと処理液界面との接触面積や接触時間を制御でき、界面におけるプラズマ化学反応制御の可能性が示された。

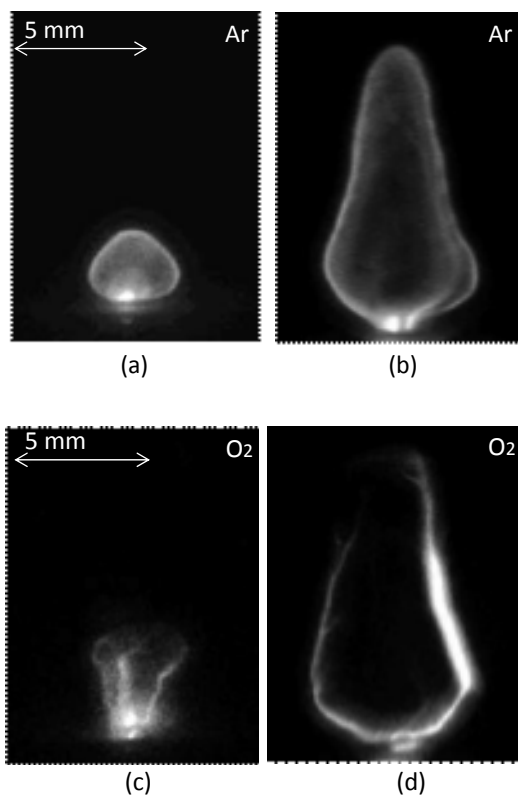


図3 アルゴンおよび酸素気泡内プラズマ写真(a)(c): 4 ms 後、(b)(d): 7 ms 後

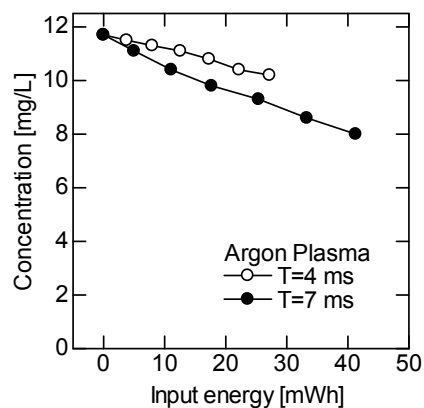
上記の気泡内プラズマを使って、メチレンブルー水溶液（初期濃度 12 mg/L、10~20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）の脱色特性を測定した。図4は縦軸がメチレンブルー濃度であり、横軸はプラズマへの投入電力量（エネルギー）である。ここで投入電力量とはプラズマで消費される電力（電圧×電流）の時間積分値であるため、図4(a)(b)の各横軸は、ほぼ経過時間に相当する。

図4(a)はアルゴンガスを使用した場合であり、プラズマ生成時刻は図2に示した場合と同じ、気泡生成信号後  $T=4\text{ms}$  である。電力量の増加とともに濃度は徐々に低下するが、プラズマ生成時刻を  $7\text{ms}$  とした場合に、 $4\text{ms}$  の場合よりも早く分解が進むことがわかる。同じ投入電力量での分解率が  $7\text{ms}$  の場合に高く、分解エネルギー効率が高いことがわかる。

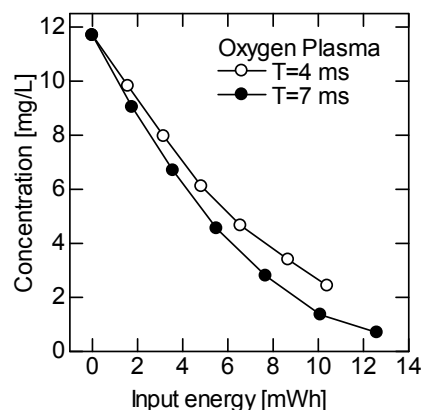
投入電力量は、プラズマ生成時刻を変化しても大きく変化しないことがわかった。この

ため、分解エネルギー効率が変化した理由は、プラズマと気液界面との相互作用の状態が変化したと考えられる。とくに処理液との接触面積やプラズマの空間的広がり方の変化に伴う電流密度変化が考えられる。

図4(b)は酸素ガスを使用した同様の実験結果であり、アルゴンに比べて脱色に必要な投入電力は大幅に低い。これはメチレンブルーがオゾンやヒドロキシラジカルなどの酸素ラジカルによって効率よく分解されるためと考えられる。アルゴンプラズマの場合は、プラズマと処理液界面での直接作用および水の解離により生ずる酸素ラジカルが分解の主要因だと推定される。酸素プラズマの場合も、プラズマ生成時刻を  $7\text{ms}$  とした場合に分解がより進んでおり、脱色反応における気泡とプラズマの生成時刻制御の重要性が確認できた。



(a) アルゴンプラズマ



(b) 酸素プラズマ

図4 プラズマ生成時刻を変化した場合のメチレンブルーの脱色特性変化

図5は細孔を10個開けたセラミック板を使用して、同時に10個の気泡を処理水中に

生成し、その内部にパルスプラズマを生成した例を示す。すべての細孔からプラズマが生成されていることがわかる。気泡制御しない場合は、すべての細孔から気泡が出ず、特にガス流量を下げた場合にばらつきが顕著となった。一方気泡制御すると、ガス流量を通常の1/2以下にしても安定して気泡が生成され、プラズマをその内部に生成することができた。

図5の例では、インダクタをプラズマ安定用の電圧降下素子として使用している。抵抗を使用した場合に、抵抗で消費される電力はプラズマで消費される電力を上回るため、本方式によれば、使用電力量を1/2いかに低減できる。

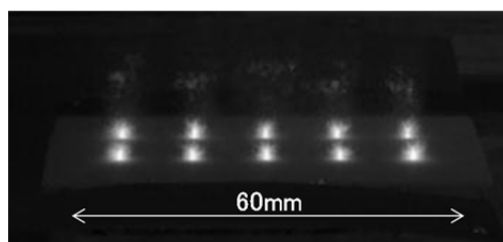


図5 10並列アルゴンプラズマ写真

以上述べた本研究では、ガス流に圧力脈動を重畳する方法を用いて、処理液中の気泡を生成制御し、さらに気泡に同期してプラズマを生成する方式を考案した。また気泡発生信号とプラズマ生成信号間に遅延を設けることによって、任意の気泡径においてプラズマ生成を可能にした、実際に遅延時間に応じて気泡内プラズマ形状は大幅に変化し、かつ反応速度も変化することが初めて明らかになった。さらに、気泡制御方式は低流量のプラズマ生成用ガス供給条件でも安定したプラズマ生成が可能であることがわかり、また多数個のプラズマ同時生成が可能であることが実証された。このように従来にない全く新しい水中プラズマリアクタの基盤技術開発に成功した。

## 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2件)

- ① Modelling Chemical Reactions in DC Plasma inside Oxygen Bubbles in Water, N. Takeuchi, Y. Ishii, and K. Yasuoka, Plasma Sources Sci. Technol., vol. 21, p. 015006, 2012
- ② 酸素気泡内直流プラズマによる生成活性種の定量評価, 石井陽子, 安藤瑞基, 竹内希, 池田圭, 安岡康一, 電気学会論文誌 A, vol. 132, no. 6, pp. 428-434, 2012

[学会発表] (計5件)

- ① Synchronization Control of Plasma Generation in Gas Bubble, K. Yasuoka, H. Obo, F. Zhao, N. Takeuchi, International Symposium on Electrohydrodynamics 2012. 9. 23-26,
- ② 同期生成気泡内パルスプラズマによる液中難分解物質処理, 安岡康一, 大保勇人, 竹内希, 日本混相流学会年会講演会 2012 第31回混相流シンポジウム, D123, 2012. 8. 9
- ③ 高効率プラズマ水処理装置に向けたプラズマ-気泡の同期制御, 大保勇人, 竹内希, 安岡康一, 日本混相流学会年会講演会 2012 第31回混相流シンポジウム, D124, 2012. 8. 9
- ④ 中気泡内プラズマを用いた水処理装置大容量化の基礎実験, 柴田龍一, 大保勇人, 竹内希, 安岡康一, 電気学会全国大会, 1-198, 2012. 3. 21
- ⑤ 単一気泡に対するプラズマの同期発生制御, 大保勇人, 竹内希, 安岡康一, 静電気学会春期講演会, 1p-1, 2012. 3. 6

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 液体処理装置

発明者: 安岡康一、大保勇人

権利者: 国立大学法人東京工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-281895 号

出願年月日: 平 23 年 12 月 22 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

東京工業大学電気電子工学専攻安岡・竹内研

<http://www.plasma.ee.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

安岡 康一 (Yasuoka Koichi)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 00272675

(2) 研究分担者: なし

(3) 連携研究者: なし