

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790071

研究課題名(和文)電気流体力学効果によるプラズマ液体界面物質輸送の促進と高効率有機物分解

研究課題名(英文) Enhancement of plasma-liquid mass transfer of active species and decomposition of organic compounds in water using electrohydrodynamic effect

研究代表者

竹内 希 (Takeuchi, Nozomi)

東京工業大学・理工学研究科・講師

研究者番号：80467018

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：気液界面プラズマを用いた酢酸分解実験と、流れと物質移動を考慮した反応シミュレーションを行い、電気流体力学効果により発生した液面への気体流は、OHラジカルの液中への輸送に効果的でないこと、また、処理液中に吸収された過酸化水素が有機物分解効率を制限していることを明らかにした。分解効率向上には、過酸化水素とオゾン処理液中で反応させ、OHラジカルを再生成することが有効であると考え、水中気泡内プラズマへの投入電力により、OHラジカルおよび過酸化水素、またはオゾンの生成制御を可能とした。電力の異なる水中気泡内プラズマを多並列生成することで、高効率・大容量処理が可能な有機物分解システムの構築が期待される。

研究成果の概要(英文)：Decomposition of acetic acid in water using plasma on gas-liquid interface and numerical simulation of reactions considering flows and mass transfer were conducted. It was revealed that the gas flow generated by an electrohydrodynamic effect was not effective to enhance the mass transfer of OH radical and hydrogen peroxide transferred to the solution restrained the decomposition of acetic acid. The addition of ozone into the solution seemed to be effective because OH radical can be re-generated by a reaction between ozone and hydrogen peroxide. The selectivity in generations of OH radical and hydrogen peroxide or ozone has been enhanced by controlling the input power to plasma generated in gas bubbles. It is expected that multiple generation of the plasmas at different powers achieves highly efficient decomposition system of organic compounds in water.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：OHラジカル 促進酸化処理 有機物分解 気液界面プラズマ 物質移動 電気流体力学効果 反応シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

プラズマを用いた水処理法として、オゾン酸化処理が浄水場などで利用されているが、オゾンはダイオキシンや農薬などの難分解有機物を分解できない。そのため、プラズマと水との反応により生成される、より酸化力の強いOHラジカルを用いた高度水処理法の研究が進められている。これまでに、難分解有機物である酢酸や色素の分解が行われているが、分解エネルギー効率の向上が実用化に向けての喫緊の課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、処理液の界面で形成する気液界面プラズマにより、処理液中の有機物分解を行う。このときの反応過程は、まず気相でプラズマによりOHラジカル等の活性種が生成される(1)。これらの活性種は、濃度勾配による拡散によってプラズマと液体の界面を通して処理液中へと輸送され(2)、処理液中に溶け込んだOHラジカルが有機物と反応し分解する(3)。よって、気相で生成したOHラジカルを、いかに液相へと吸収させることができるかが重要となる。濃度勾配による拡散だけではなく、プラズマ-液体界面での溶け込みを能動的に促進することで、OHラジカルによる有機物分解効率の劇的な向上が期待できる。そこで、電界により流体運動を発生する電気流体力学効果を気液界面プラズマに応用し、水中難分解性有機物の高効率分解技術の構築を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、パルス重畳直流電圧により形成する気液界面プラズマにおいて、EHD効果によりOHラジカルの界面物質移動(ガス吸収)を促進し、水中難分解有機物の高効率分解を目指す。そのために、以下の6項目を実施する。(1): 気液界面プラズマにより発生するEHD流の特性を観測する。(2): 気相・液相における活性種濃度を測定する。(3): (1)および(2)の結果より、EHD効果によるプラズマ-液体界面での活性種溶け込み促進効果を定量評価する。(4): 難分解有機物である酢酸の分解実験を行う。(5): プラズマの多並列化により、大容量処理を実現する。(6): 溶け込みを考慮した反応シミュレーションにおいて、EHD効果による溶け込み促進のモデル化手法を確立する。

以上を通して、EHD効果による界面物質移動の促進効果を明らかにするとともに、OHラジカルを用いた難分解有機物分解において、実用化レベルの高い分解エネルギー効率を達成する。

4. 研究成果

図1に、針対処理液の電極構造と、パルス重畳直流電圧を印加するための回路を示す。直流電圧により針電極先端でコロナ放電が発生し、液面に向かう気体流が発生する。パ

ルス電圧重畳時に、針電極と液面の間で気液界面プラズマが形成され、OHラジカルが生成されていることを分光計測により確認した。液面近傍に生成されたOHラジカルは、気体流によって処理液中に効率的に輸送されると期待できる。しかし、処理液を濃度10 mg/Lの酢酸溶液とした酢酸分解実験では、気体流を発生させないときと比べ分解特性に大きな変化はなかった。これは、OHラジカルが処理液中に輸送される時間スケールが、OHラジカル同士の反応で過酸化水素を生成する時間スケールよりもはるかに短いためであると考えられる。そこで、OHラジカルを用いた有機物分解を阻害している要因を、反応シミュレーションを用いて明らかにすることとした。

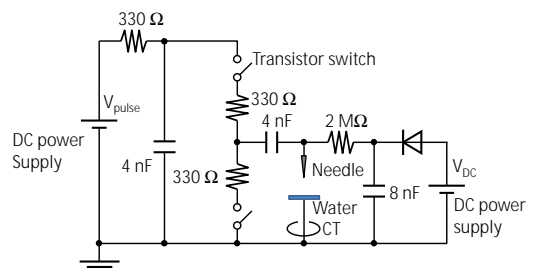


図1: パルス重畳直流電圧による気液界面プラズマ生成回路

図2に、針電極と処理液の間で発生するアルゴンプラズマにより生成された、OHラジカル分布の計算結果を示す。処理液からの蒸発を考え、飽和水蒸気圧の水蒸気を含んだアルゴン中のプラズマを計算した。気液界面近傍では陰極降下が形成されるため、電子エネルギーが高く、高密度のOHラジカルが生成されている。また、OHラジカルの大部分はOHラジカル同士の反応で過酸化水素を生成し、処理液中に吸収されることが分かった。

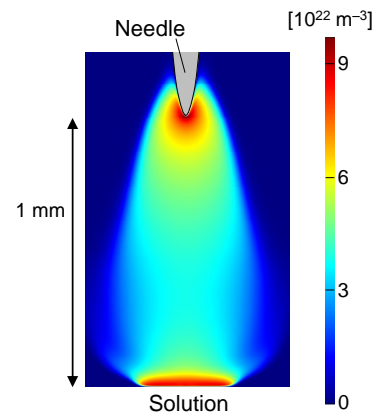


図2: 気液界面プラズマ中のOHラジカル分布計算結果

図3に、気相および液相中のOHラジカルおよび過酸化水素分布を示す。処理液中の

OHラジカル濃度は気液界面から5 μmで1桁程度と、急激に減少していることがわかる。液相過酸化水素の濃度が高くなると、OHラジカルのスカベンジャとして働き、OHラジカルによる酢酸の分解反応を阻害してしまうことが明らかになった。

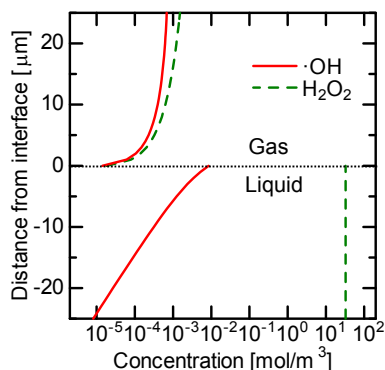
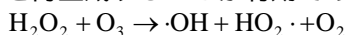


図3：気相および液相でのOHラジカルおよび過酸化水素濃度分布

以上より、OHラジカル同士による過酸化水素生成反応を抑制することは難しいこと、また、液相の過酸化水素が、有機物分解を阻害してしまうことが明らかとなった。そこで、処理液中にオゾンを生供給し、下記に示す過酸化水素とオゾンの反応により、OHラジカルを再生成することが有効であると考えた。



気液界面プラズマとして、図4に示す水中気泡内プラズマ方式を選定した。これは、セラミック板に空けた0.5 mm程度の微小孔から酸素ガスを処理液中に供給し、形成された気泡中にプラズマを生成するものである。

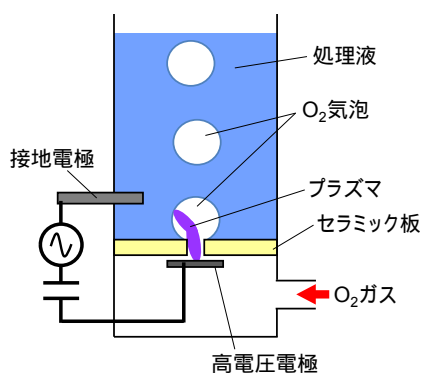


図4：水中気泡内プラズマ

高電圧電極と電源との間にバラストキャパシタを挿入することで、プラズマへの投入電力の制御を試みた。図5に、キャパシタの静電容量に対するプラズマ電力の変化を示す。静電容量が大きいほど、同じ印加電圧でも大きなプラズマ電力となった。図6および

図7に、プラズマ電力を変えたときの、液相過酸化水素濃度および気相オゾン濃度の時間変化をそれぞれ示す。電力を大きくすると過酸化水素濃度が、電力を小さくするとオゾン濃度がそれぞれ高くなり、プラズマ電力の制御によって選択的に活性種を生成可能であることがわかった。バラストキャパシタの値が異なる処理孔を並列に並べ、多並列プラズマを形成することにより、OHラジカルと過酸化水素が生成される処理孔と、オゾンが生成される処理孔の同時駆動が実現できると考えられる。よって、プラズマで生成されたOHラジカルだけでなく、バルク中での過酸化水素とオゾンの反応により生成されたOHラジカルも用いることが可能となり、高効率な難分解性有機物分解システムが構築できると期待できる。

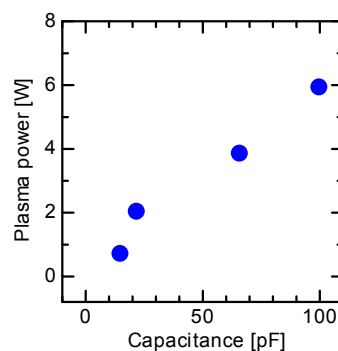


図5：キャパシタ静電容量に対するプラズマ電力変化

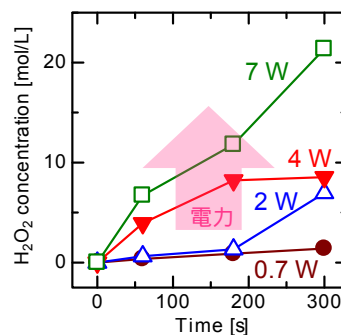


図6：液相過酸化水素生成特性

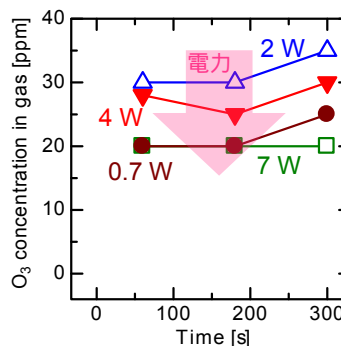


図7：気相オゾン生成特性

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1件)

竹内希, “気液界面プラズマにおける液中ラジカル反応の一次元モデルと無次元モデルの比較,” 電気学会論文誌 A, 査読有, vol. 134, no. 5, pp. 315-320, 2014.  
DOI: 10.1541/ieejfms.134.315

〔学会発表〕(計4件)

竹内希, 溝口秀彰, 白木大地, 大保勇人, “水中気泡内プラズマの交流駆動における活性種生成特性,” 電気関係学会北海道支部連合大会, 63, 2014.10.25, 北海道科学大学.

N. Takeuchi, “Two-Dimensional Numerical Simulation of Mass Transfer of Reactive Species through Plasma-Liquid Interface,” 5th International Conference on Plasma Medicine, 23-AO05, May 23, 2014, Nara, Japan.

竹内希, “気液界面プラズマの反応シミュレーション,” 平成26年電気学会全国大会, S1-3, 2014.3.19, 愛媛大学城北キャンパス.

N. Takeuchi, “Numerical Simulation of Decomposition of Acetic Acid in Water by Argon Pulsed Plasma,” The 8th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, OA-05, Nov. 21, 2013, Hsinchu, Taiwan.

〔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〕

東京工業大学安岡・竹内研究室ホームページ  
<http://www.plasma.ee.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 希 (TAKEUCHI, Nozomi)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・講師  
研究者番号: 80467018

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし