

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H01887

研究課題名（和文）ナノ混相プラズマ流の物理・化学現象解明に基づく環境浄化プロセスの開発

研究課題名（英文）Development of Environmental Process based on Physical and Chemical Phenomena of Multiphase Nanofluidic Plasma

研究代表者

渡辺 隆行（Watanabe, Takayuki）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：40191770

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では冷却水を直接プラズマ原料として用いる水プラズマに着目した。これによりガス供給と冷却を同時に行うことができ、従来の熱プラズマ発生装置と比較し、高いエネルギー効率とコンパクトな装置設計が可能になった。トーチ底部に設置した超音波振動子を用いて、原料溶液をミスト化しプラズマを発生させるミスト量調節型水プラズマを開発し、発生させるミスト量を変化させることで、原料の水に由来するH, O, OHラジカルの制御を可能とした。プラズマの持つ高エンタルピーという特長から、水プラズマの高化学活性を活用する新しい廃棄物処理プロセスを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原料の水に由来する豊富なH, O, OHラジカルの存在による高活性、およびプラズマの持つ高エンタルピーという特長から、水プラズマの高化学活性を活用する新しい廃棄物処理プロセスの構築を可能とした。医薬品やパーソナルケア製品（PPCPs）は、水系や人間の健康への潜在的な脅威である。PPCPの一種であるDEET（N,N-ジエチル-m-トルアミド）は、ローション、クリーム、ジェルなどの様々な剤型で虫除け剤として広く使用されている。カフェインもPPCPの一種であり、総合感冒薬や鎮痛薬に配合されることが多い。ミスト生成システムを備えた直流水プラズマを用いて、DEETやカフェインの溶液を分解した。

研究成果の概要（英文）：Decomposition of waste solution was demonstrated by water thermal plasma with mist generation. This is due to a large amount of H, O, and OH radicals in the water plasma. The developed system enables high energy efficiency and a compact design compared to conventional thermal plasma generators. A new waste treatment process utilizing the high chemical activity of water plasma was developed based on the high enthalpy feature of the plasma.

研究分野：プラズマ化学

キーワード：熱プラズマ 水プラズマ 有機物分解 プラズマ温度 アーク変動 可視化

1. 研究開始当初の背景

プラズマプロセスにおいて、従来は気体状態のプラズマを扱うことが多かったが、最近では液体中や気液界面でプラズマを発生し、その物理現象を解明するための研究が行われている。また、水はプラズマ状態になると O、H、OH ラジカルなどを多く含んだ化学的に活性な反応場となる。このように水をプラズマ化することによって、物理的にも化学的にも新規な反応場を構成することができる。

しかし、ここには2つの問題があった。1つめは、非平衡プラズマを水中や気液界面で発生する研究が進んでいるが、これらのラジカルをプロセスに利用するには、空間的にも量的にも制限があるという問題である。水滴を噴霧する方法、水流中で放電する方法も検討されているが、非平衡プラズマでは OH ラジカルの寿命の短さが問題となる。

2つめは、液体中や気液界面でのプラズマ生成においては、プラズマと液体との間に境界層の存在を意識した研究がほとんどであるという問題である。プラズマと処理対象物を別の空間として扱うプロセスには量的、空間的な制限があり、プロセスの本質を理解することができない。

2. 研究の目的

水プラズマは有機廃棄物の処理の観点から注目されている。これは、水プラズマ中のアーク放電時の温度が高いことに加え、反応性の高い H、O、OH ラジカルが大量に発生するためである。特に、ラジカルは化学反応を促進し、 H_2 や CO などの合成ガスを多量に発生させ、副生成物の生成を抑制する。本研究では、大気圧下でのミスト発生を伴う直流水プラズマを用いて、DEET の分解を初めて検討した。また、3つのアーク電流を変化させて DEET の分解を検討した。

1万°Cの水プラズマを大気圧で発生し、環境浄化プロセスの新たな展開を目指して、水蒸気とミストが混在したナノ混相流やコロイドのプラズマ発生システムを開発し、その物理化学的変動現象を解明することを目的とする。従来のプロセスを本質的に改善するために、処理対象物もプラズマの構成物質と捉える。この原料の由来の蒸気とプラズマのナノ混相流でのプラズマの熱流動特性を解明する。

3. 研究の方法

ミスト発生装置を搭載した水プラズマ装置を Fig. 1 に示す。陽極は出口直径 1.8mm のノズル型銅、陰極は直径 7mm、高さ 27mm のハフニウムを埋め込んだ銅棒型陰極である。直径 1.0mm のハフニウムは、酸化性雰囲気でのカソードの侵食を防ぐことができる。トーチの底に埋め込まれた直径 20mm の超音波発生装置は圧電セラミックスでできており、2.5MHz の周波数で溶液を霧状にしてミストを発生させる。超音波振動子による安定した供給により、高いプラズマエンタルピーを実現できる。

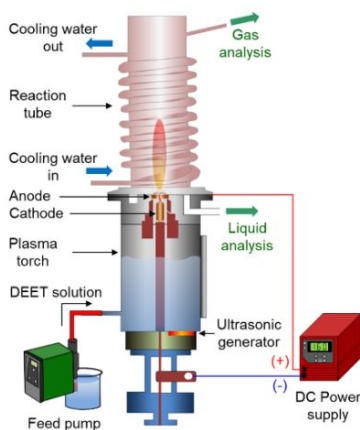


Fig. 1 ミスト供給型の水プラズマトーチによる DEET 分解システム.

4. 研究成果

DEET と水プラズマの混合物の熱力学的解析を行い、大気圧条件下で 500 から 10,000K の温度範囲における平衡組成を決定した。2000ppm の DEET の平衡組成を Fig. 2 に示す。可能性のある生成物は DEET よりも熱力学的に安定な分子、すなわちギブス自由エネルギーの低い値を示すことが示された。1700K から徐々に温度を上げると、 H_2 、 CO 、 H 、 O 、 OH の濃度が増加し、 H_2O が減少する。さらに 3200K 以上になると、 H_2O は完全に H と O に解離し、副産物の生成を抑制することがわかった。固体炭素は含まれないが、DEET 分子内の炭素原子と酸化雰囲気による O ラジカルとの反応によって、 CO と CO_2 が生成された。

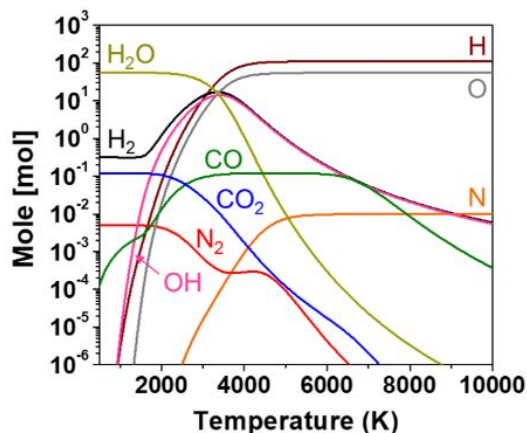


Fig. 2 水プラズマによる 2000 ppm DEET 分解における生成物の熱平衡組成.

Fig. 3 は液体、気体、固体の発生速度を示している。液体と気体の生成速度は、供給量を含めて、アーク電流の増加とともに増加した。これは、総投入エネルギーが増加し、次いでアーク電流が大きくなるとジュール加熱が大きくなることに起因する。したがって、アーク電流の増加により水分子の蒸発・解離が促進されることが示された。一方、固体炭素の生成は減少した。これは、高アーク電流でラジカルが促進され、DEET 分子の炭素原子との反応が促進され、ガス生成物が生成されたためであると考えられる。

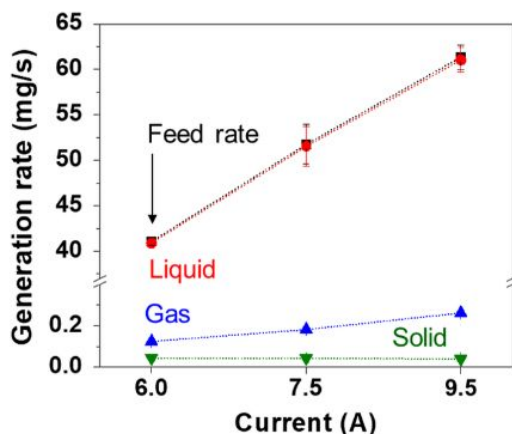


Fig. 3 水プラズマによる 2000 ppm DEET 分解における生成物に対するアーク電流の影響.

Fig. 4 (a)-(c)は、様々なアーク電流で流出ガスから得られたマススペクトルである。 H_2 、 C 、 CH_4 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 は、それぞれ $2(H_2^+)$ 、 $12(C^+)$ 、 $16(CH_4^+)$ 、 $18(H_2O^+)$ 、 $28(N_2^+$ または $CO^+)$ 、 $44(CO_2^+)$ で示され、すべてのケースで確認された。さらに、化合物 CH_4 、 $HCHO$ 、 NO 、 $HCOOH$ に対応する $14(CH_2^+)$ 、 $29(HCO^+)$ 、 $30(NO^+)$ 、 $45(HCOO^+)$ のピークは不完全分解中間体であることが確認された。 $HCHO$ と $HCOOH$ は DEET の分解により生成されるため、副産物であると考えられる。 H_2 、 CO_2 の強度は徐々に増加した。一方、不完全分解中間体は、アーク電流の増加とともに減少した。これは、アーク電流が高いほど酸化雰囲気が強くなるためである。

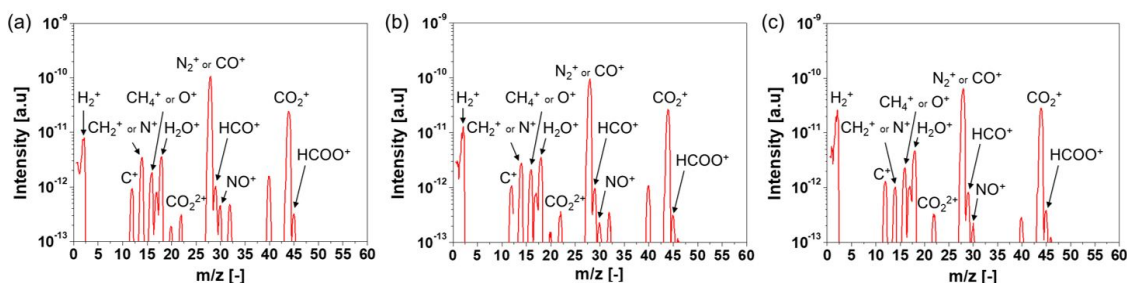


Fig. 4 水プラズマの DEET 分解によって生成する気体のマススペクトル
(a) 6.0 A, (b) 7.5 A, and (c) 9.5 A.

Fig. 5 に、アーク電流の違いによる排出ガス組成を示す。H₂ (45.3-55.5%), CO₂ (11.2-12.7%), CO (14.0-15.5%), N₂ (17.8-27.9%) が主要ガス生成物として得られている。なお、最終生成物としては、水プラズマが熱力学的平衡に近い環境を提供すると仮定して、測定値と平衡ガス組成の顕著な一致が定性的に達成された。H₂ と CO₂ のモル分率はアーク電流の増加とともに徐々に増加したが、CO と N₂ のモル分率は減少する傾向を示した。アーク電流を大きくすると、より大きなジュール熱によって水分子の蒸発と解離が進むためと考えられる。さらに、本研究の実験では、溶液量を固定した条件下で、ジュール加熱の影響がより促進されると推測される。

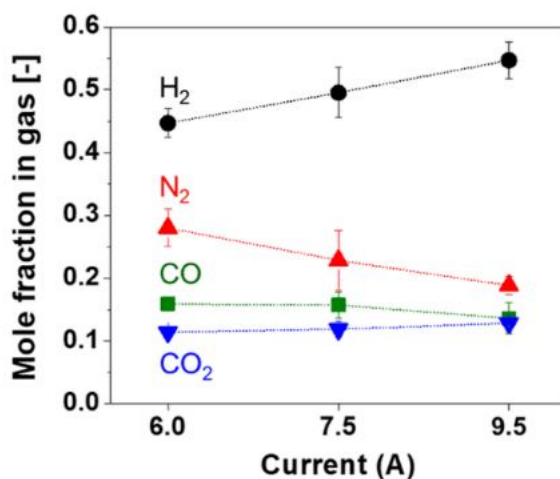


Fig. 5 水プラズマによる 2000 ppm DEET 分解によって生成する気体組成に対するアーク電流の影響.

アーク電流がカーボンバランスに与える影響を Fig. 6 に示す。炭素収支は、2000ppm の DEET 溶液の総炭素量と各製品の単位時間当たりの炭素量の比率である。42-65% を占める主な生成物は固形炭素であった。固体、液体ともにアーク電流の増加とともに炭素量は減少しており、より多くの DEET が分解されたことがわかる。一方、CO、CO₂ ガス中の炭素量は増加した。これは水分子から O ラジカルが多く生成されたためである。

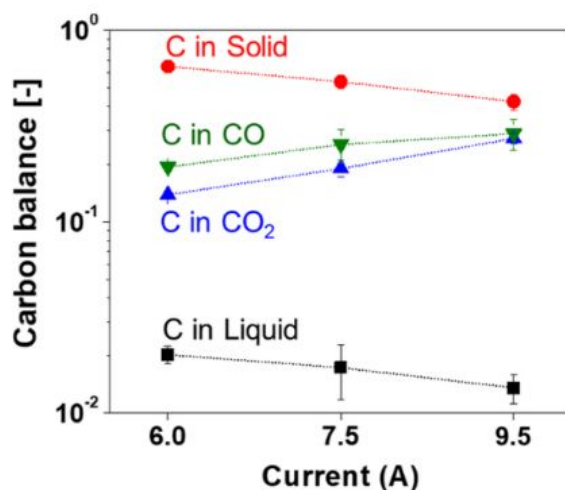


Fig. 6 水プラズマによる 2000 ppm DEET 分解におけるカーボンバランスに対するアーク電流の影響.

Fig. 7 は、各アーク電流における TOC 還元率と DEET 分解率を示している。TOC 還元率はアーク電流の増加に伴い 97.79% から 98.62% に増加し、これは CO および CO₂ ガスの生成に必要な酸化環境が高くなったためである。この結果は、水プラズマによるグリセリンやアルコールの分解に関する既往研究と一致している。DEET の分解率は 81.93-93.73% という高い値を示した。これは、投入エネルギーが高いだけでなく、温度が高いため、水分子の電子衝撃解離により発生するラジカルによる化学反応がより活発になるためと考えられる。この結果は、アーク電流が水プラズマ中の有機廃棄物の処理に大きな影響を与える可能性を示している。

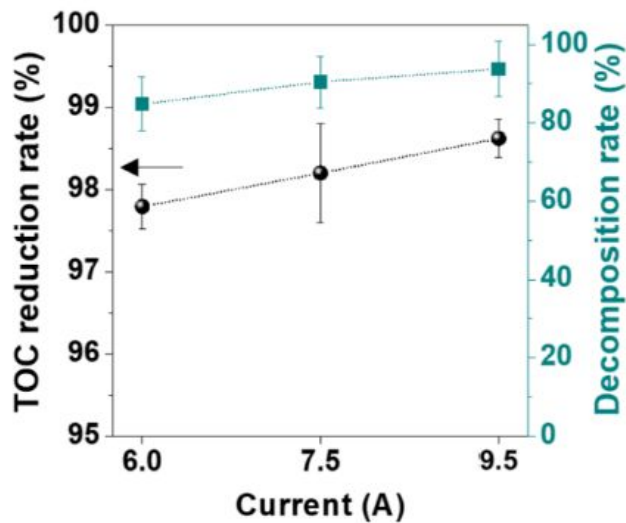


Fig. 7 水プラズマによる 2000 ppm DEET の分解率および生成する液体の TOC に対するアーク電流の影響.

アーク電流に応じた活性種の強度と DEET の分解機構から、Fig. 8 に示すようにプラズマ温度を測定した。プラズマ温度の測定には、ボルツマンプロット法を適用した。励起温度はノズル出口で 6700-8700K の範囲にあり、アーク電流の増加とともに上昇した。プラズマ温度は、最も温度が高いアーク領域の温度に近い。したがって、水プラズマのアーク電流が大きいほど、より大きな活性種の形成が促進され、分解速度も速くなるという決定的な影響があると結論づけることができる。DEET は分解エネルギーが大きいいため、励起温度は純水より低くした。若干温度が下がったものの、有機化合物を分解するには十分な温度である。

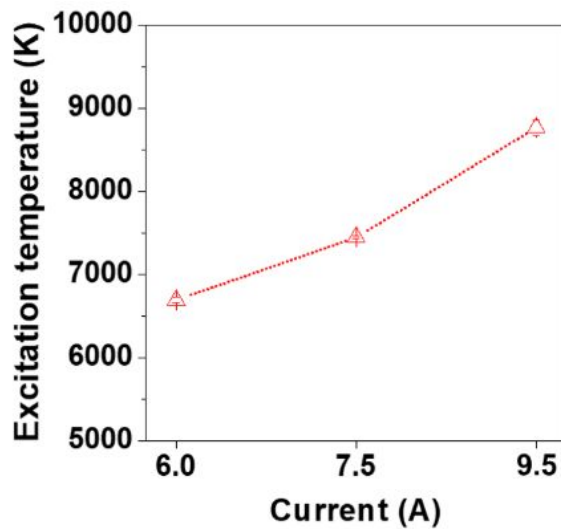


Fig. 8 水プラズマのノズル出口における温度に対するアーク電流の影響.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Soon-Ho Kim, Manabu Tanaka, Takayuki Watanabe, and Myeong-Hoom Lee	4. 巻 54
2. 論文標題 Arc behavior and Temperature Distribution in Water Thermal Plasma with Mist Generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan	6. 最初と最後の頁 277-282
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1252/jcej.21we020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Chengyuan Duan, Manabu Tanaka, and Takayuki Watanabe	4. 巻 54
2. 論文標題 N,N-dimethylformamide Decomposition by DC Water Plasma at Atmospheric Pressure,	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan	6. 最初と最後の頁 486-492
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1252/jcej.21we019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chengyuan Duan, Manabu Tanaka, and Takayuki Watanabe	4. 巻 430
2. 論文標題 Treatment of Pyridine in Industrial Liquid Waste by Atmospheric DC Arc Plasma	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Material	6. 最初と最後の頁 128381
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jhazmat.2022.128381	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Soon-Ho Kim, Manabu Tanaka, Myeong-Hoon LEE, Takayuki Watanabe	4. 巻 -
2. 論文標題 Decomposition of N, N-diethyl-m-toluamide by water plasma with mist generation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jece.2022.107817	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Takayuki Watanabe, Soon-Ho Kim, Chengyuan Duan, Hiroyuki Murakami, Manabu Tanaka, and Myeong-Hoon Lee
2. 発表標題 Decomposition of Organic Waste by DC Water Thermal Plasmas
3. 学会等名 5th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Chengyuan Duan, Manabu Tanaka, and Takayuki Watanabe
2. 発表標題 Decomposition of N, N-dimethylformamide by DC Water Thermal Plasma at Atmospheric Pressure
3. 学会等名 2nd Asian Conference on Thermal Sciences (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上寛, 金淳浩, 末永拓也, 渡辺隆行
2. 発表標題 ミスト量調節型水プラズマにおけるアーク変動の高速度計測
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上寛, Soon-Ho Kim, 田中崇, 渡辺隆行
2. 発表標題 ミスト量調節型水プラズマにおけるアーク温度変動
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第25回支部大会研究発表論文集
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 系山みのり, 村上寛, 田中学, 渡辺隆行, 小菅隆宏, 伊藤秀知, 矢口博文
2. 発表標題 車載式水プラズマトーチを用いた難燃性作動油の分解
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第25回支部大会研究発表論文集
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaya Shigeta
2. 発表標題 Computational Plasma Fluid Mechanics - Studies on Nanopowder Fabrication and Plasma-Induced Turbulence -
3. 学会等名 The 22th Gaseous Electronics Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 茂田正哉
2. 発表標題 熱プラズマ流を利用した材料プロセッシングの数値解析的研究
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takayuki Watanabe, Hiroki Munekata, Hiroyuki Murakami, and Manabu Tanaka
2. 発表標題 Analysis of Discharge Characteristics of Water Plasma with Mist Generation by High-Speed Camera
3. 学会等名 47th IEEE International Conference on Plasma Sciences (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takayuki Watanabe, Manabu Tanaka, Hiroyuki Murakami, Soon-Ho Kim, and Myeong-Hoon Lee
2. 発表標題 Water Thermal Plasma Characteristics with Mist Generation for Waste Treatment
3. 学会等名 4th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金淳浩, 田中学, 李明勳, 渡辺隆行
2. 発表標題 水プラズマによるジエチルトルアミドの分解
3. 学会等名 第38回プラズマプロセッシング研究会 / 第33回プラズマ材料科学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上寛, 金淳浩, 宗像大貴, 田中学, 渡辺隆行
2. 発表標題 高速度カメラを用いたミスト量調節型水プラズマにおけるアーク変動現象の観察
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上寛, 金淳浩, 宗像大貴, 田中学, 渡辺隆行
2. 発表標題 ミスト量調節型水プラズマにおけるアーク変動
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第24回支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takayuki Watanabe, Hiroki Munekata, Hiroyuki Murakami, and Manabu Tanaka
2. 発表標題 Thermal Plasma Generation of Water Vapor with Mist as Plasma Supporting Gas
3. 学会等名 12th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Wenjing Chen, Hiroki Munekata, Manabu Tanaka, and Takayuki Watanabe
2. 発表標題 Decomposition Mechanism of Bisphenol A by Water Thermal Plasma
3. 学会等名 12th Asia-European International Conference on Plasma Surface Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Munekata, Manabu Tanaka, and Takayuki Watanabe
2. 発表標題 Discharge Characteristics of Water Plasma with Mist Generation
3. 学会等名 24th International Symposium on Plasma Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wenjin Chen, Hiroki Munekata, Manabu Tanaka, and Takayuki Watanabe
2. 発表標題 Decomposition of Bisphenol A by Water Thermal Plasma
3. 学会等名 10th International Conference on Reactive Plasmas (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宗像大貴, 田中学, 渡辺隆行
2. 発表標題 ミスト供給による水プラズマシステムの特性
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会第36回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宗像大貴, 田中学, 渡辺隆行
2. 発表標題 高速度カメラを用いたミスト供給型水プラズマにおけるアーク変動現象の解析
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第23回支部大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	田中 学 (Tanaka Manabu) (10707152)	九州大学・工学研究院・助教 (17102)	
研究 分担者	茂田 正哉 (Shigeta Masaya) (30431521)	東北大学・工学研究科・教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------