

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26249015

研究課題名(和文) 太陽光とナノパルス放電による気泡ジェットの界面反応促進と水質浄化プロセス制御

研究課題名(英文) Enhancement of Interface Chemical Reaction in Bubble Jet and Control of Water Purification Process using Sun Light and Nano Pulsed Discharge

研究代表者

西山 秀哉 (NISHIYAMA, Hideya)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：20156128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,200,000円

研究成果の概要(和文)：液中難分解性有機物の高効率分解法の確立と水質浄化プロセスの制御を目的として、単一および複数の異径細管内気泡放電現象を活用した新規な水質浄化用小型反応性プラズマデバイスを開発した。細管長さ、入力電圧および周波数による放電特性と気泡の成長・収縮の挙動との相関、また、処理液の流動構造や輸送特性およびメチレンブルーの分解特性に関して実験的に明らかにした。

さらに、ナノパルス放電気泡に関して、気泡内、気泡界面および液相内での酸化ラジカル二次元拡散モデルを構築し、液中OHのための最適な作動条件を数値シミュレーションで明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A novel reactive plasma device for water purification was developed successfully by utilizing a single or two capillary discharges with sudden expansion diameter. It aims at the establishment of decomposition of persistent organic pollutants with high energy efficiency and control of water purification process. The correlation between discharge characteristics and generated bubble behavior in the capillaries, flow pattern, pump performance, and decolorization characteristics of methylene blue were experimentally clarified each other.

The time dependent 2D diffusion model for oxidized radicals in the nano pulsed discharged bubble and treated solution outside bubble was successfully established. The optimum operating condition for high OH radical concentration in the solution was clarified by comparing with experimental data to obtain the high energy efficiency.

研究分野：工学

キーワード：機能性流体 微小気泡 放電 プラズマ 水質浄化

1. 研究開始当初の背景

(1) 21世紀には、制御不能な水質汚染がますます進行し、我が国における環境・エネルギー、バイオテクノロジー等重点分野では、省エネルギーかつ循環型で人間環境負荷が小さく、また、環境変化に柔軟で最適に適應できる「次世代気液二相流動システム」の構築が社会から強く要請されている。多様性のある気泡内ナノパルス放電により新規な化学反応性を付与し、プラズマ・気泡・液体との多相間相互作用を統合して、時空間マルチスケールレベルで高機能化した熱流動システムを構築する本申請者の着想は、革新的である。国内外では、少数の電気工学の研究者が、単一気泡内放電や電気化学反応性に特化して研究しているが、放電気泡流ダイナミクス、プラズマと気液界面との相互作用や液中ラジカル生成機構と統合研究は皆無である。特に、放電による微小気泡での物質輸送および反応性促進研究は、流体工学や放電工学から強く要請されている。

(2) 本代表者は、平成19年9月～平成22年7月に日本混相流学会に「機能性流体のマルチスケール流動とシステム化」に関する研究分科会で、プラズマ流体やマイクロバブルを対象に活発に活動・総括した。また、日本機械学会、日本混相流学会、日本溶射協会、日本溶接学会から「学会賞」、「国際プラズマ化学会議優秀論文賞」、「ロシア・理論応用力学研究所基礎部門最優秀賞」等の受賞、「機能性流体・知能流体」の著書や便覧、混相プラズマ流動システムに関する学理を構築し、国内外でトップレベルの研究水準である。最近では、光や放電による液滴・マイクロバブルや気泡ジェットの高機能化に関する研究に着手し、日本混相流学会賞技術賞、可視化情報学会学会賞(映像賞)、特許やマスコミにも取り上げられ、水処理の企業、ミシガン大学やチェコ・プラズマ物理研究所の世界的研究者より着目されている。

(3) ナノパルス放電プラズマおよび気泡界面間のナノ・マイクロスケール相互作用と放電気泡流動システムのマクロスケール性能を統合したマルチスケールでの物質輸送・電気化学反応性促進研究は、代表者らの世界トップレベルの機能性混相流体工学の成果を踏まえた独創的な着想であり、世界に向けて日本発の流体工学研究のオンリーワンの「イノベーション基盤研究」である。これまで本申請者のプラズマ流動システムの機能性、混相流動と最適制御に関する受賞やサイテーションの多い前の基盤研究Aの研究成果の蓄積を基盤として、循環型ナノパルス放電による気泡内プラズマと微小気泡界面間のナノ・マイクロスケールでの相互作用や物質輸送・電気化学反応促進機構と熱流動特性の解明と研究深化および水質浄化、省エネ媒体、バイオ技術への革新的応用展開が期待で

きる。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、機能性流体工学、混相流体工学とプラズマ工学を基盤として、太陽光とナノパルス放電により環境負荷が小さく、放電気泡界面でナノ・マイクロスケールのプラズマ・気泡界面電気化学相互作用を活用し、多様な機能性発現を統合することにより、放電気泡流動構造および液中ラジカル生成・輸送による反応性促進機構を解明する。

(2) 実験と計算の統合解析によりマルチスケール流動ダイナミクスと非平衡電気化学反応場の視点からプラズマ化した反応性気液二相流体工学に関する新たな学理を構築する。

(3) ラジカルを内包・射出する放電気泡ジェット発生システムを多目的最適化法を用いて構築し、エネルギー効率を評価することにより、水質浄化、液体燃料、バイオテクノロジー等の液体を媒体とする分野に次世代革新的な応用展開することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 微小気泡内気体のラジカル化やプラズマ化により物質輸送・反応性促進するために、太陽光照射や気泡内での省エネ型ナノパルス放電生成部と微小気泡ジェット発生部を統合した高効率循環型ナノパルス放電気泡流動システムを世界で初めて試作する。

(2) 様々な作動条件やシステム形態での微小気泡熱流動特性やラジカル、イオンによる液中電気化学反応性促進機構に関して、放電ストリーマと気泡界面の多相間相互作用や微小気泡のダイナミクスをマルチスケールの視点で、実験と計算の統合解析により解明し、次世代反応性気液二相流体工学の新領域を創成する。

(3) 脱色、脱臭、液中難分解性有機物の分解やバイオ燃料の改質、さらには、農水産用生理活性水の生成を想定して、エネルギー効率の高い放電気泡流動システム構築のための重要因子を明らかにし、特に微小気泡界面内外のラジカル生成と気泡ジェット輸送による高効率な反応性促進のための普遍的な活用法を確立する。

4. 研究成果

(1) 実験装置は主に、直流高圧電源、回路保護抵抗、リアクター、電流測定用抵抗から構成される。リアクターは2つのリザーバーがキャピラリー部で接続される構成になっており、キャピラリー部には内径の異なる二種類のガラス管を用いた。

管径と長さの異なる2種類のガラス管をPDMS (Polydimethylsiloxane) により接続し

ている。ガラス管の長さおよび太さは、それぞれ $L_1 = 25 \text{ mm}$ 、 $L_2 = 5 \text{ mm}$ 、 $\phi_1 = 1 \text{ mm}$ 、 $\phi_2 = 2 \text{ mm}$ である。左右のリザーバー内にはステンレス平板の電極を挿入し、細い管側には正極、太い管側に負極を接続した。リザーバーは、濃度 1.0 mg/l のメチレンブルー水溶液 60 ml を満たした。メチレンブルーの導電率は、 NaCl を加えることで $1.0 - 10 \text{ mS/cm}$ に調節した。電流と電圧波形は、オシロスコープを用いて測定し、細管内の気泡挙動は、高速度カメラ (Fastcam SA-X2, Photron) を使用し撮影した。

小型反応性プラズマポンプの脱色特性を観察するため、60 分間の電圧印加を行い、一定時間ごとの左右リザーバー内水溶液の吸光度を測定し、メチレンブルーの分解量を導出した。まず、 $\phi_1 = 1 \text{ mm}$ 、 $L_1 = 30 \text{ mm}$ 、 $L_2 = 0 \text{ mm}$ で直管の場合と比較を行った。次に、印加電圧値、溶液の導電率の順に変化させ、メチレンブルーの分解量を測定することにより、装置の最適化を図った (図 1)。

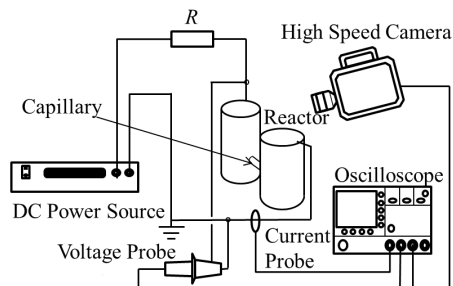


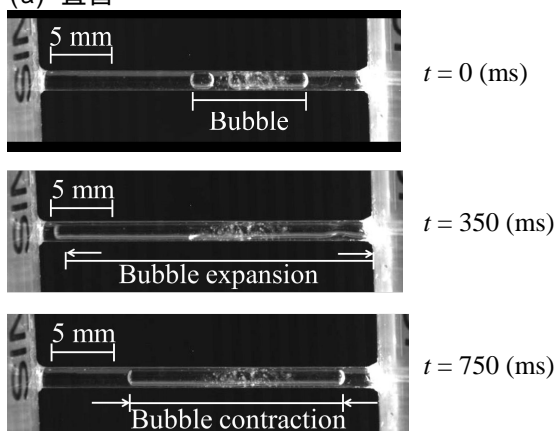
図 1 単一細管プラズマデバイス

(2) キャピラリー部が直管および本実験装置の気泡挙動の時間変化を検討した。直管の場合は、気泡が膨張し放電が発生し、気泡が収縮した後、再びジュール熱により膨張する。この場合、キャピラリー内の溶液の攪拌が十分でなく、分解の進んだ濃度の低い溶液と反応するため、OH ラジカルを有効に利用できていない。一方で、本実験装置の場合、気泡が膨張した後、管径差に起因するラプラス圧の差により気泡が太い管側のリザーバーへ排出されている。このため、キャピラリー内に濃度の高い溶液が流入しやすくなり、発生した OH ラジカルが濃度の高い溶液と反応することが出来ると考えられる (図 2)。

(3) 印加電圧に対するメチレンブルー水溶液の分解率の変化を検討した。導電率は、 1.0 mS/cm である。電圧が大きくなるほど、太い管側の分解量が大きくなる。一方で、細い管では分解量が減少し、 $V = 4.5 \text{ kV}$ で最小となる。

高速度カメラによる解析から本実験装置では、液体輸送により生じるリザーバーの水面差から、気泡が細管側へ逆流する場合がある。 $V = 3.5 \text{ kV}$ においては、気泡が細管側へ逆流し、細管側と太い管側に交互に排出する。キャピラリー内で脱色された水溶液が両側

(a) 直管



(b) 急拡大管

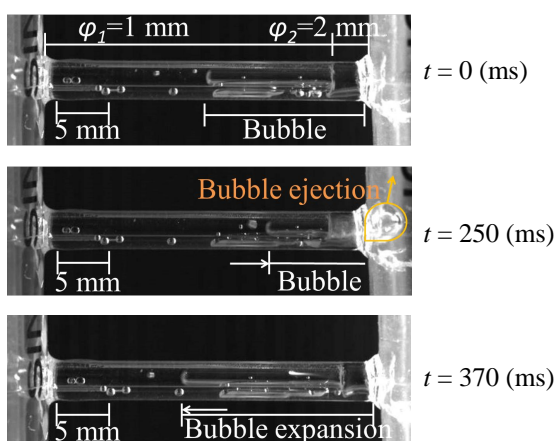


図 2 気泡挙動

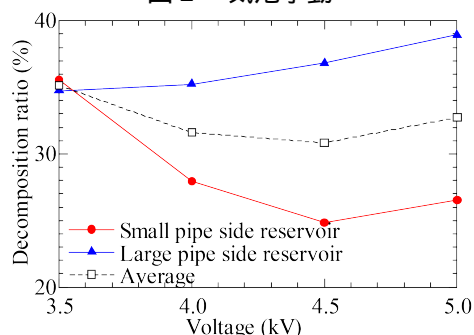


図 3 分解割合 ($\sigma = 1.0 \text{ mS/cm}$)

へ排出されるため、左右リザーバーの分解率がほぼ同じ値となったと考えられる。一方で、 $V = 5.0 \text{ kV}$ においては気泡が絶えず発生し、太い管側に排出することが分かる。電圧の増加とともに気泡の排出能力が高まり、より多くの気泡が太い管側へ排出されるため、キャピラリー内で分解された溶液が太い管側へ偏り、分解率が上昇したと考えられる。電圧値の増加に伴い、消費電力が増大するため、本実験装置においては、 $V = 3.5 \text{ kV}$ において最も分解効率が良い (図 3)。

(4) 実験装置は主に、高電圧直流電源、回路保護抵抗、リアクター、電流測定用抵抗、オシロスコープから構成される。リアクターは、2つのリザーバーを2本の細管 (pipe1, pipe2)

で接続した構成である。細管には、放電時の発光およびそれに伴う気泡界面の挙動が確認できるように、内径 1.0 mm のガラス管を用いた。リザーバーにはそれぞれ 100 mL、導電率 1.0 mS/cm の NaCl 溶液が満たされており、ステンレス製電極が挿入されている。2本の細管は同一高さで、その間隔は 30 mm、印加電圧は 5 kV である。

細管長さに伴う放電および気泡挙動の関係を観察するため、管長さを 10 mm から 30 mm まで 5 mm 毎に変化させ、放電の様子を高速カメラ (Fastcam SA-X2, photoron) を用いて上方から撮影した。次に、リザーバー内の流動を観察するため、直径 100 μm のポリエチレン粒子をトレーサー粒子として用いて、細管出口近傍の流速分布を PIV により求めた (図 4)。

(5) 細管長さが 25 mm の場合の細管内の気泡長さおよび放電による輝度値の時間変化について示す。放電の発生とともに急激に気泡が膨張し、放電消滅後には気泡が徐々に縮小する。これは、アーク放電で発生した熱により急激に気泡が膨張するためである。この膨張によって気泡がリザーバーへ排出され、リザーバーから新たな溶液が流入することで気泡が縮小し、その後、再び放電が発生し気泡が膨張するというサイクルを繰り返す (図 5)。

(6) リザーバー内細管近傍の水面における流速分布を可視化した。放電により気泡がリザーバーへ排出されることにより、流れが誘起され、反時計回りに循環が生じている。リザーバー内での溶液の攪拌によって、リザーバー内の溶液の濃度が均一になり、分解の促進が期待できる (図 6)。

(7) プラズマ相および液相から構成された二次元のナノパルス放電気泡モデルを構築した。気泡の直径は、放電が容易な 2 mm で一定とし、気泡内作動ガスの組成は、水蒸気、酸素およびアルゴンであり、それらの組成比は、0.01、0.01、0.98 である。気泡内の圧力が気泡の生成初期と消滅時を除いてほぼ大気圧とし、一定とした。また、気泡内ガス温度は室温である。

気泡内で放電が形成する時に、気泡界面付近の液体と気体の不連続な誘電率により、界面の電界が強くなるため、気泡内の界面に沿って発生するストリーマ (放電路) が生じる。ストリーマの幅は、放電過程によって変化するが、ここでは、その平均値である 0.16 mm とする。また、ストリーマの進展は実験結果に基づき、超高感度高速カメラにより計測された進展速度を参照し、 $3 \times 10 \text{ cm/s}$ とする。また、気泡挙動はミリ秒程度であり、ナノ秒程度の気泡内パルス放電の時間スケールよりも極めて小さいため、気泡界面の変形や流動の影響を無視した (図 7)。

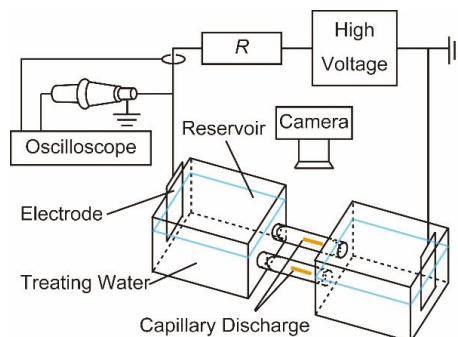


図 4 複数細管プラズマデバイス

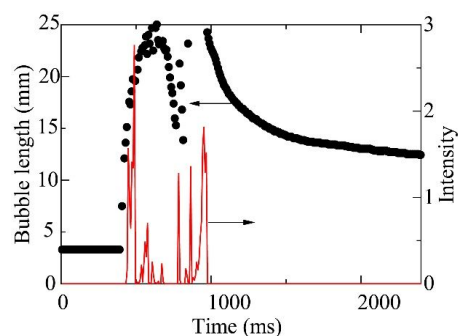


図 5 気泡の長さと発光強度

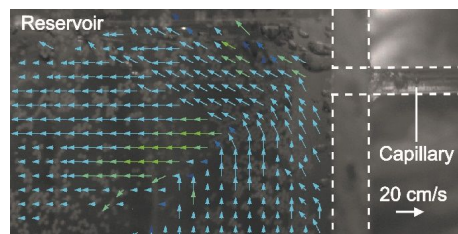


図 6 細管近傍の流動場

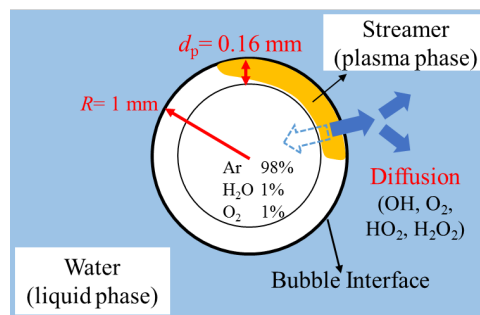


図 7 二次元放電気泡拡散モデル

(8) 5 kV (2000 Hz) を印加した際の角度 90° における液相内での OH ラジカルの濃度分布を検討した。計算時間は、実験から計測された気泡形状の安定時間である 18 ms とする。0 μm は液相側の気泡界面を示し、液相内の拡散の初期条件として利用される。18 ms の計算時間内に OH ラジカルが気泡界面から液相内に最大で 1.2 μm 程度まで拡散したが、その濃度が 10^{-11} mol/l に減少した。また、各位置では時間の発展とともに OH 濃度がプラズマ相からの拡散により増加したため、各位置での拡散による増加量が反応式に示す OH ラジカルの消滅反応による減少量と比べて、多いことが明らかとなった (図 8)。

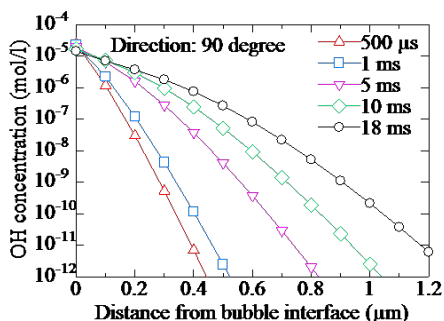
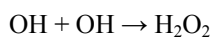


図8 液相中90°でのOH濃度分布

(9) 9 kV (652 Hz)結果で正規化した上述の条件下での計算結果と実験によるOHの分光計測の結果を比較した。数値計算の結果は、気泡界面におけるプラズマ相から液相への拡散流束の時間平均値を用いた。この結果より、投入電力が一定の場合、低印加電圧・高周波数(5 kV、2000 Hz)の条件下でOHが最も多く生成され、実験と計算の結果に定性的に良い一致が見られた(表1)。

表1 OH生成の計算と実験の比較

	Normalized OH intensity (Experiment)	Normalized average OH diffusion flux at bubble interface (Numerical Simulation)
5kV 2000Hz	1.71	158
7kV 1034Hz	1.21	1.08
9kV 652Hz	1	1

(10) 以上、要するに、細管内放電による気泡成長・収縮によるポンプ機能とOHラジカルによる難分解性有機物の分解可能なデバイスを開発し、数値シミュレーションと実験との統合解析により、高エネルギー分解効率達成のための液中高濃度OH生成のためには、低電力で、低電圧・高周波の条件を初めて明らかにした。ResearchGateでも3ヵ月で発表論文のアクセス数が100を越え、国際的にも我々の成果が注目されている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5件)

Yuchen He, Satoshi Uehara, Hidemasa Takana and Hideya Nishiyama, Experimental and Theoretical Study on Chemical Reactions and Species Diffusion by a Nano-pulse Discharged Bubble for Water Treatment, The European Physical Journal D, 査読有, Vol.72,

No.1, (2018), 11 (8pp).

<https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80240-5>

Satoshi Uehara, Kazuma Ishihata and Hideya Nishiyama, Development of a Capillary Plasma Pump with Vapour Bubble for Water Purification: Experimental and Theoretical Investigation, Journal of Physics D: Applied Physics, 査読有, Vol.49, No.40, (2016), 405202 (10pp). DOI: 10.1088/0022-3727/49/40/405202

He Yuchen, Satoshi Uehara, Hidemasa Takana and Hideya Nishiyama, Numerical Modelling and Simulation of Chemical Reactions in a Nano-Pulse Discharged Bubble for Water Treatment, Plasma Science and Technology, 査読有, Vol.18, No.9 (2016), pp.924-932. DOI: 10.1088/1009-0630/18/9/09

西山秀哉, 混相プラズマ流動に関する研究展開, 東北大学流体科学研究所報告, 査読無, 第26巻, (2015), 1-23頁.

Hideya Nishiyama, Kei Niinuma, Shohei Shinoki and Hidemasa Takana, Decomposition of Acetic Acid using Multiple Bubble Jets with Pulsed Electrical Discharge, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 査読有, Vol.35, No.2 (2015), pp.339-354. DOI: 10.1007/s11090-014-9607-4

[学会発表](計20件)

宮岡泰浩, 上原聡司, 西山秀哉, 高効率水質浄化のための細管内放電デバイス内の複雑流動特性, 混相流シンポジウム 2018, (2018).

川原田鎮一, 上原聡司, 高奈秀匡, 西山秀哉, 細管内放電における気泡界面挙動および分解特性, 混相流シンポジウム 2018, (2018).

Yasuhiro Miyaoaka, Satoshi Uehara and Hideya Nishiyama, Characteristic Analysis of Bubble Interface Flow inside Two Capillary Tubes with Discharge for Water Treatment, 14th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2017), (2017).

Yuchen He, Satoshi Uehara, Hidemasa Takana and Hideya Nishiyama, Experimental and Theoretical Study on Chemical Reactions and Radical Diffusions by a Nano-Pulse Discharged Bubble for Advanced Water Treatment, 14th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2017), (2017).

Satoshi Uehara, Yasuhiro Miyaoaka and Hideya Nishiyama, Bubble Flow Analysis in Multiple-Capillary-Discharges for Water Treatment Device, Proceedings of the 14th International Conference on

Flow Dynamics (ICFD2017).
何雨辰, 西山秀哉, 高奈秀匡, 上原聡司, 高効率水質浄化のためのパルス放電気泡による液中化学反応とラジカル拡散の実験・計算統合解析, 日本機械学会 2017 年度年次大会, (2017).
上原聡司, 宮岡泰浩, 西山秀哉, 水質浄化へ向けた二本の細管を用いた気泡内放電同期性と流動特性, 混相流シンポジウム 2017, (2017).
宮岡泰浩, 上原聡司, 西山秀哉, 水質浄化のための放電を伴う 2 本細管内流動および分解特性解析, 混相流シンポジウム 2017, (2017).
Satoshi Uehara, Yasuhiro Miyaoka and Hideya Nishiyama, Degradation Characteristics of a Capillary Plasma Pump for Water Purification, 23rd International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC23), (2017).
何雨辰, 上原聡司, 高奈秀匡, 西山秀哉, 水処理のための気泡内放電による液中化学反応とラジカル拡散の実験・計算統合解析, 日本機械学会東北支部第 52 期総会・講演会, (2017).
Satoshi Uehara, Kazuma Ishihata and Hideya Nishiyama, Experimental and Theoretical Investigation of Small-Size Reactive Plasma Pump for Water Purification, International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016 (MNST 2016), (2016).
Satoshi Uehara, Kazuma Ishihata, Yasuhiro Miyaoka and Hideya Nishiyama, Capillary Plasma Pump with Vapour Bubble for Water Purification, 13th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2016), (2016), USB
宮岡泰浩, 石幡一真, 上原聡司, 西山秀哉, 小型反応性プラズマポンプにおける気泡挙動および脱色特性, 混相流シンポジウム 2016, (2016).
Yuchen He, Taketo Hayashi, Satoshi Uehara, Hidemasa Takana and Hideya Nishiyama, Numerical Modeling and Simulation of Plasma Chemical Reactions inside a Bubble for Water Treatment, 12th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2015), (2015).
林剛人, 上原聡司, 高奈秀匡, 西山秀哉, 水処理技術応用へ向けたパルス放電気泡の反応特性解析, 混相流シンポジウム 2015, (2015).
Taketo Hayashi, Satoshi Uehara, Hidemasa Takana and Hideya Nishiyama, Gas-Liquid Two-Phase Chemical Reaction Model of Reactive Plasma Inside a Bubble for Water Treatment, 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, (2015).
石幡一真, 西山秀哉, ナノパルス放電気泡

ジェットによるラジカルの生成と酢酸の分解, 日本機械学会第 92 期流体工学部門講演会講演論文集, (2014).

Taketo Hayashi, Satoshi Uehara and Hideya Nishiyama, Numerical Study of Discharged Bubble based on Experiment for Water Purification, the 11th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2014), (2014).

Kazuma Ishihata and Hideya Nishiyama, Decomposition of Acetic Acid using Multiple Bubble Jets with Nanosecond Pulsed Discharge, 11th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2014), (2014).

石幡一真, 西山秀哉, ナノパルス放電多点気泡ジェットによる水処理, 日本機械学会東北支部第 50 期秋季講演会, (2014).

[図書](計 1 件)

大久保雅章, 西山秀哉, 浦島邦子, 沖野晃俊, 渡辺隆行, 清水一男, 浪平隆男, 難波真一, 春名俊治, 田村豊, 宮原秀一, 大久保雄司, 山村和也, 川口雅弘, 水越克彰, 貞本満, 水野彰, 川上一美, 江原由泰, 金賢夏, 神原信志, 安岡康一, 稲永康隆, 山本柱, 黒木智之, 佐藤岳彦, 中谷達行, 平田孝道, 高木浩一, 金澤誠司, 金子俊郎, 高島和則, 松浦寛人, プラズマ産業応用技術 - 表面処理から環境, 医療, バイオ, 農業用途まで -, シーエムシー出版, (2017), 総頁数: 270, 第 1 章 プラズマ生成技術と応用機器, 1 機能性プラズマ流体の流動と応用, 1-13 頁担当.

[その他]

ホームページ等

<http://www.ifs.tohoku.ac.jp/nishiyama-lab/homepage-old/japanese.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西山 秀哉 (NISHIYAMA, Hideya)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号: 2 0 1 5 6 1 2 8

(2) 研究分担者

高奈 秀匡 (TAKANA, Hidemasa)

東北大学・流体科学研究所・准教授

研究者番号: 4 0 3 7 5 1 1 8

上原 聡司 (UEHARA, Satoshi)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号: 7 0 7 4 2 3 9 4

(3) 連携研究者

祖山 均 (SOYAMA, Hitoshi)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号: 9 0 2 1 1 9 9 5

安岡 康一 (YASUOKA, Koichi)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号: 0 0 2 7 2 6 7 5