

令和元年6月20日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17535

研究課題名(和文) 大気プラズマによる高効率水処理実現に向けたOHラジカル生成過程の解明

研究課題名(英文) Elucidation of OH Radical Production Process for Realization of High Efficiency Water Treatment by Atmospheric Pressure Plasma

研究代表者

須貝 太一 (Sugai, Taichi)

長岡技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：20535744

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)：大気圧プラズマによる水処理では、プラズマによって生成される高い酸化力を持つOHラジカルによって有機物を分解する。高効率の水処理を実現するためにはOHラジカルの生成過程を理解する必要がある。本研究ではそれを目的として、オゾン空間に水滴を噴霧した場合とそれと同様なオゾン濃度条件で噴霧水滴にプラズマを照射した場合でのOHラジカル生成量を比較した。この結果、OHラジカルはオゾン濃度に依存して生成された。また、プラズマ照射によってOHラジカルはむしろ減少した。これより、OHラジカルはプラズマによって生成されたオゾンが水と相互反応することで生成されることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気圧プラズマを用いた水処理技術は水中の難分解性物質を分解する技術の一つとして、盛んに研究されている。その技術において、更なる高効率化が実用に向けた課題となっている。大気圧プラズマ水処理方式はいくつかあるが、その中でも気中のプラズマ空間に水滴を噴霧する方式は染料脱色においては最も高い効率を実現できる方式であることがわかっている。今回はその方式におけるOHラジカルの生成過程を解明した。特にOHラジカル生成量はオゾン濃度に依存するという結論は本分野全体における高効率化研究の重要な指針となる。

研究成果の概要(英文)：At water treatment by atmospheric plasma, OH radical which is high oxidant potential, generated by plasma, decomposes organic compounds. We have to understand the production process of OH radical to realize high efficiency water treatment. For that, at this research, amount of OH radical was compared in case of spraying water into ozone space and in case of irradiating plasma on sprayed water droplets in similar ozone concentration condition with that. The result showed that amount of OH radical depended on ozone concentration. Further, OH radical rather decreased by plasma irradiation. From the results, we conclude that OH radical is produced by interaction between water and ozone produced by plasma.

研究分野：パルスパワー工学

キーワード：パルスパワー 大気圧プラズマ 水処理 高電圧

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

上下水処理場や工場において主に導入されている水処理法は微生物を用いた生物処理法や化学薬品を用いた化学処理法がある。しかし、これらの処理法では分解できない難分解性物質があり、それらが水質汚染の原因になる。それらの物質を分解するために近年ではオゾンによる酸化処理が実用化されてきているが、接地面積およびコストが大きい問題がある。これはオゾン生成の原料になる酸素から水分を取り除く設備や処理水と反応せずに排出されるオゾンを分解する設備が必要であるためである。その他にもオゾン単体では分解できない物質もあることが課題である。

これを解決するために、我々は図 1 のように気中のプラズマ空間に水滴を噴霧する水処理法を研究している。この方法では気中の酸素とプラズマによって生成されたオゾンが汚染水滴中の有機物を分解する。水滴中でプラズマを発生させるので、酸素から水分を取り除く必要がなく、反応層を気密にすればオゾンは排出されないため、排出オゾンの分解も必要がないため、接地面積及びコストが縮小できる。さらにこの方式の最大の特徴として酸化力が非常に高い OH ラジカルが生成し、オゾンでも分解できない難分解性物質も分解することができる。しかしながら、他の OH ラジカル発生装置においても同様であるが、OH ラジカルは非常に反応性が高いため目的とする対象物以外にも反応してしまい、難分解物質の処理効率が悪くなってしまう。この解決のためにはまず OH ラジカルの生成過程、反応過程を明らかにしていく必要がある。

### 2. 研究の目的

当初は上記の水滴噴霧式プラズマ水処理法の OH ラジカルの生成は、プラズマ中の電子が水に衝突することによる水分子の解離によるもののみであると考えていた。しかし、近年、水分子の解離で生成した OH ラジカルは一旦オゾンと反応することで  $\text{HO}_2$  ラジカルを生成し、それを起源として再び OH ラジカルを生成する過程、および OH ラジカル同士の反応で一旦過酸化水素になり、それを起源として OH ラジカルを再び生成する過程が予想されている。これらの反応はいずれも水中でのオゾンとの反応を介している。ただし、これらの OH ラジカル生成過程は実験的には証明されておらず、どちらの反応が支配的かも実験的に明らかではない。そこで本研究ではそれを実験的に明らかにしていく。

### 3. 研究の方法

OH ラジカルの生成過程を明らかにするために、オゾンと水滴に衝突するプラズマが OH ラジカル生成に与える影響について調べた。そのために次の実験系を構築して、リアクタ内のオゾン濃度およびプラズマの有無による OH ラジカルの相対濃度を測定した。

実験系は図 1 のようにリアクタ、水槽、オゾナイザからなる。リアクタはアクリルの円筒内に電極としてステンレス円筒、その中心にステンレス線が設置された構造とし、ステンレス線とステンレス円筒間に高電圧のパルスを加えることで、プラズマを生成する。水槽に入れられる処理対象水は、ポンプおよびノズルによってリアクタのプラズマ空間に噴霧される。リアクタ上部にはチューブを介してオゾナイザが繋がれており、オゾンが供給される。オゾナイザはリアクタ部と同様の電極構造となっており、プラズマによってオゾンが生成される。オゾナイザ先端から酸素・アルゴンの混合気体が供給され、リアクタを通り、外部に排気される。

まず、オゾナイザからオゾンをリアクタに供給し、リアクタ内ではプラズマを生成せずに、水滴のみを噴霧し、この時の OH ラジカル生成量を測定した。次に、リアクタ内で噴霧水滴にプラズマを照射した場合の OH ラジカル生成量を測定した。この時、リアクタ内オゾン濃度が前述のプラズマ無しの実験と同様になるようにリアクタ内プラズマの繰り返し周波数および酸素・アルゴンの混合割合を調整した。以上の実験よりオゾン濃度に対する OH ラジカル生成量について、および同じオゾン濃度でのプラズマ照射の有無による OH ラジカル生成量の違いを調べ、OH ラジカル生成過程について考察した。OH ラジカル濃度はテレフタル酸ナトリウム水溶液を処理水として用いることで、OH ラジカルをテレフタル酸にトラップし、その濃度を蛍光法により測定することで求めた。またリアクタ内のオゾン濃度はリアクタから排気される気体のオゾン量をイ

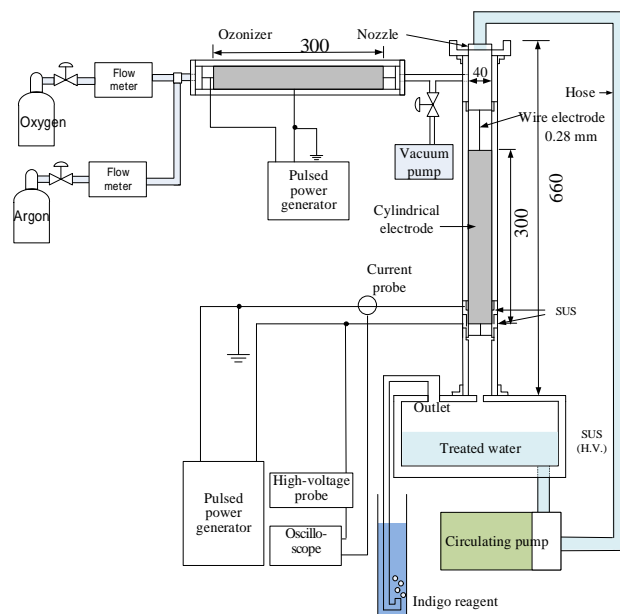


図 1 OH ラジカル生成過程解明のための実験系

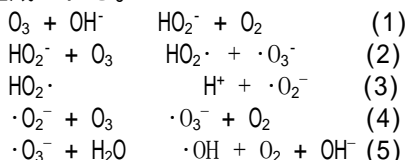
ンジゴ法により測定し、相対濃度として算出した。

#### 4. 研究成果

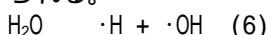
図 2 にオゾナイザおよびリアクタに供給する酸素・アルゴン混合ガスの酸素の割合に対するリアクタ内の OH ラジカルおよびオゾン濃度を示す。図中の Ozonizer discharge はオゾナイザでのみ放電してリアクタにオゾンを生じた場合、Reactor discharge は水滴が噴霧されるリアクタ中で放電した場合を表す。この結果より、オゾン濃度、OH ラジカル濃度は酸素の割合の増加と共に増加し、50%以上で飽和する。また、オゾン濃度と OH ラジカル濃度の気体の割合に対する変化の仕方は同様である。

図 3 は図 2 の結果を含む本研究の実験結果より得られるリアクタ内の相対オゾン濃度に対する OH ラジカル濃度のグラフである。グラフはリアクタ内でのプラズマの有無で分けて示している。これより、OH ラジカル濃度はオゾン濃度共に増加することがわかる。また、プラズマの有無で比較すると、リアクタ内でプラズマを水滴に照射した方が OH ラジカルは減少する結果が得られた。

この結果より OH ラジカルの生成過程について次のように考察できる。OH ラジカルはオゾンと水による次の反応によって生成される。



本方式では次のような電子エネルギーによる水の解離での OH ラジカル生成も考えられる。



しかしながら、プラズマ生成により OH ラジカルは減少したことから、これにより生成された OH ラジカルはほぼ、有機物との反応に寄与しないと言える。プラズマにより OH ラジカルが減少した理由として、リアクタ内プラズマで生成される O ラジカルにより、以下の反応が生じて OH ラジカルが減少したためであると考えられる。



以上より、気中大気圧プラズマに水滴を噴霧する方式の OH ラジカル生成過程が図 4 のようにまとめられる。まずプラズマによってオゾンが生成され、それが水中との相互反応(1)-(5)を起こし、水中内で OH ラジカルが生成される。よって、プラズマの OH ラジカル生成のための役割はオゾン生成ということになる。そのため、本方式の場合、いかに効率よくオゾンを生ずることが効率増加のための重要な課題となる。

今回のこの結果はこれまでに明らかにされてこなかった水滴中プラズマによる OH ラジカル生成過程を明らかにするものであり、本分野の課題であるプラズマ生成から水処理までの機構解明と効率改善に向けた重要な研究データである。

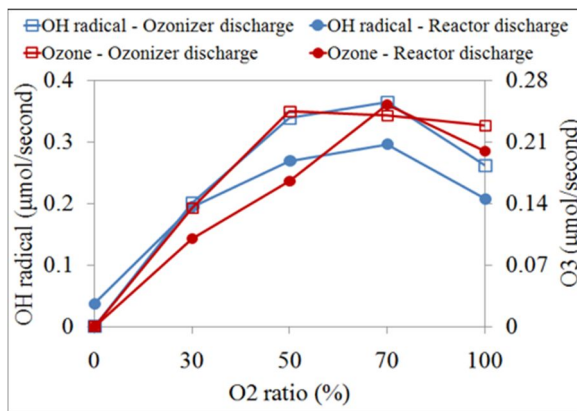


図 2 酸素の割合に対する OH ラジカルおよびオゾン濃度

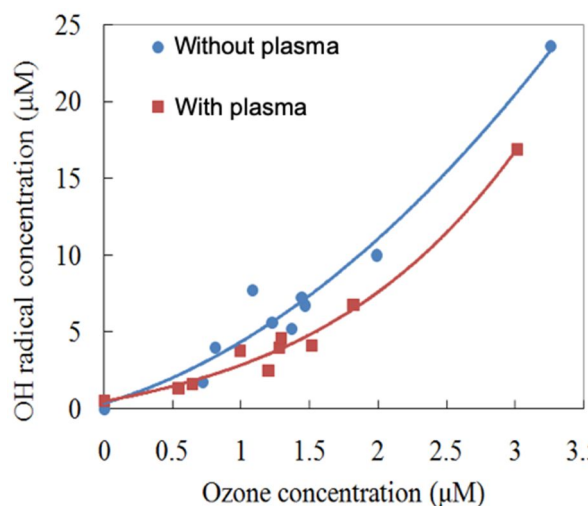


図 3 リアクタ内オゾン濃度に対する OH ラジカル濃度

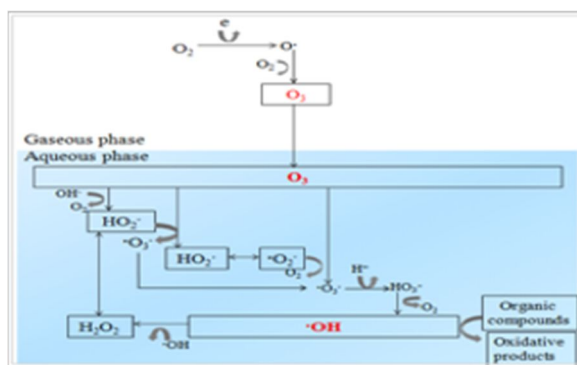


図 4 空气中プラズマに水滴を噴霧する場合の OH ラジカル生成過程

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Tawakal S. Rwahila, Taichi Sugai, Akira Tokuchi, Weihua Jiang, The Effect of Oxygen and Argon Gas Flow Rate on OH Radical Production and Dye Decolorization by Pulsed Discharge in Spray Droplet Reactor, IEEE Transaction on Plasma Science, 査読付, 2019 年度掲載

<https://ieeexplore.ieee.org/xpl/RecentIssue.jsp?punumber=27>

〔学会発表〕(計 4 件)

Taichi Sugai, Tawakal Rwahila, Akira Tokuchi, Weihua Jiang, Influence of Density of Ozone and Plasma on OH Radical Generation, IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference, Jackson, WY, U.S., 2018

須貝太一, ルワヒラ タワカル, 中川隼輔, 徳地明, 江偉華, 水滴存在下大気圧プラズマにおける OH ラジカル生成機構解明のための実験, 放電・プラズマ・パルスパワー合同研究会, 山形, 2018

須貝太一, 徳地明, 江偉華, 水滴含有気中プラズマ内のオゾンと OH ラジカル濃度測定, NIFS 研究会, 岐阜, 2017

Taichi Sugai, Akira Tokuchi, Weihua Jiang, Study of OH radical generation process in pulsed air discharge including water droplets, IEEE Pulsed Power Conference, Brighton, UK, 2017