

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656117

研究課題名(和文) 生体適合型放電によるエアロゾルの輸送と界面反応浄化システムの開発

研究課題名(英文) Development of Interface Reactive Purification Systems and Aerosol Transportation Using Human Friendly 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) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、プラズマ化学による水処理に関して、省エネ放電である円筒状DBDプラズマチューブを独自に開発し、作動条件によるオゾン発生量および導入されたメチレンブルーミストの脱色率とエネルギー効率を明らかにした。また、同軸円筒型DBDプラズマチューブについて、消費電力と生成ラジカル、酢酸分解過程や高い分解率を明らかにした。水質浄化実験に基づき、プラズマ-気相-液滴間の三相反応モデルによる新たな数値解析法を提案し、化学種のミストへの溶存量の定性的な一致と本処理法の最適なチューブ形状の存在を示した。

研究成果の概要(英文)：The novel DBD plasma tube was originally developed for water treatment. The ozone generation rate, the conversion rate of methylene blue mist and its energy efficiency were clarified for operating conditions such as applied voltage, frequency, flow rate and tube length. Furthermore, the water treatment method spraying acetic acid solution into the coaxial cylinder DBD tube was investigated in detail. The power consumption, generated radicals, decomposition process and high decomposition rate were clarified. Finally, the novel numerical method using plasma-gas-droplet three phase reactive model was proposed based on water treatment experiment. There were good agreement of dissolved species into the droplet between numerical simulation and experiment.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：機能性流体 管内流れ プラズマ流 ミスト 輸送 難分解性物質分解

1. 研究開始当初の背景

(1) 21世紀では、中国からの有害物質や汚染黄砂の飛来、春先の花粉の飛散、ディーゼルエンジン排気ガスの粒子状物質、室内汚染物質やエアロゾル、インフルエンザウィルス等の浮遊や高濃縮化に伴う人間の生活環境を取り巻くマイクロ・ナノ粒子やエアロゾルによる汚染とアレルギー、インフルエンザや肺ガン等の健康被害が社会的に深刻な問題となってきた。近年、空気清浄化技術としてプラズマクラスターやストリーマ放電による汚染粒子やエアロゾルの回収や汚染物質の酸化分解等の開発が活発である。しかしながら、応用研究や技術が先行しているため、学術的な裏付けや普遍性の検証、さらには、実験と計算の両面からの統合解析により最適化されていないのが現状である。

(2) 本代表者は、最近、ストリーマ放電により高活性化した微小気泡ジェットを用いて液中難分解性物質の分解に成功し、日経産業新聞(2011.8.9)にも取り上げられ、水処理メーカーからも関心を引いている。また、反応性プラズマ中に汚染水を噴霧し、高効率の脱色実験にも成功した。本研究では、本代表者らの省電力放電による空気の活性化、反応性促進の成果を進展させ、電場やプラズマ下でのエアロゾル輸送およびマイクロ液滴による水処理および表面の浄化への展開に成果が得られ、「エアロゾル汚染環境の浄化」に多大なる貢献することを確認している。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、室内微小空間、呼吸器系での汚染ナノ粒子、粒子状ハウスダスト、エアロゾルやウィルスの輸送、水処理やこれらの表面汚染物質分解・洗浄への先進的応用展開を目的とする。人間環境や生体に適合した放電によりプラズマ中のエアロゾルに関し、特に静電気力によるエアロゾルの輸送およびプラズマの化学的高活性および高速電子を活用した汚水や固定表面の汚染物質を分解・洗浄する「エアロゾル反応流動システム」を試作的に開発する。

(2) 「エアロゾル静電輸送モデル」と「界面反応モデル」を統合した新規な「エアロゾル反応混相流動モデル」を世界に先駆けて提案し、エアロゾルの輸送および浄化特性を明らかにし、実験との統合解析により「エアロゾル反応流動システム」の最適な形状や作動条件を示し、「先進的な汚染浄化機器」の基礎的設計資料を提供する。

3. 研究の方法

(1) 生体に適合する放電構造を有するストリーマ放電と誘電体バリア放電のデュアルモードにより、エアロゾルを吸引・回収し、かつ界面汚染物質を分解・除去するためのマイクロリアクターを有する「エアロゾル回

収・界面反応浄化システム」を試作する。

(2) 様々な放電条件、流動場、マイクロ液滴径やマイクロ液滴速度、エアロゾル濃度、反応炉形状や反応炉スケールとエアロゾルの回収効率、表面汚染物質の分解・除去効率との相関および比エネルギー効率を実験的に明らかにする。

(3) 代表者らの世界トップレベルの機能性プラズマ流の成果を基盤として、「エアロゾル静電輸送モデル」と「界面反応モデル」を統合した新規な「反応性エアロゾル混相流動モデル」によりエアロゾル回収、分解・洗浄最大効率のための作動条件や形状の最適化を行い、新規な「エアロゾル回収・界面反応浄化システム」を提案する。

4. 研究成果

(1) オゾンマイクロバブルジェットとの脱色性能比較のための実験装置を製作した。本実験装置では、同量の水を処理するために平面状のリアクターを作成し、ミスト生成部である水槽内に直接設置した。この時の水槽内の平均オゾン濃度は約 200 ppm 程度であり、マイクロバブルによる水処理において、マイクロバブル発生装置にも同濃度のオゾンを導入して比較実験を行った。エアロゾルプラズマ、高活性空気マイクロバブルによる処理に要する総消費エネルギーは、それぞれ 37 W、89 W である (図 1 (a)(b))。

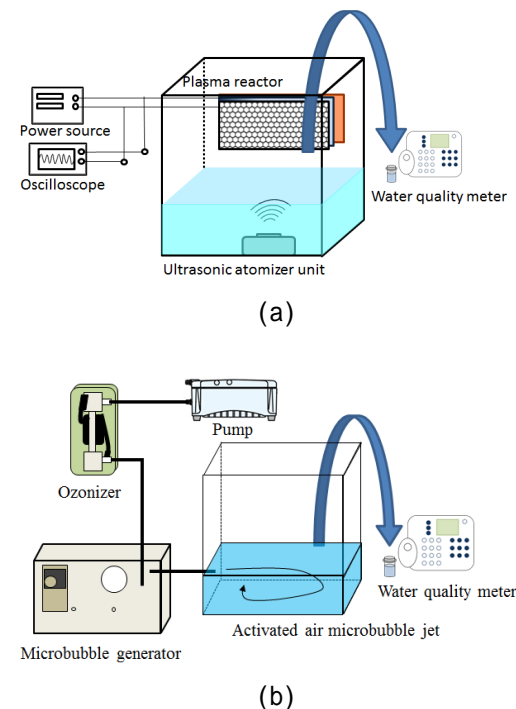


図1 (a)ミストプラズマシステム (b)オゾンマイクロバブルジェットシステム

(2) アルゴンを作動ガスとした場合の印加電圧に対するメチレンブルーの脱色率を周波数、放電部長さに関して検討した。なお、リアクター径 $d = 22 \text{ mm}$ とした。放電部長さ $l = 100 \text{ mm}$ の場合、いずれの条件においてもほぼ 100% 脱色されている。また、 $l = 10 \text{ mm}$ の場合、印加電圧の上昇とともに脱色率はほぼ直線的に増加し、印加周波数が高いほど脱色率は高い。一方、アルゴンを作動ガスとした場合、メチレンブルーの脱色率は空気の場合よりも低い。これは、メチレンブルーの分解は主にオゾンにより行われており、OHラジカルは寿命が短く、アルゴンプラズマによって生成された少量のOHラジカルはメチレンブルーとの十分な反応に寄与しにくいと考えられる(図2)。

(3) 200 ppm のオゾンを含む高活性空気マイクロバブルジェットによる処理と噴霧流プラズマリアクターによる処理に関するメチレンブルー濃度、脱色効率の経時変化検討した。同程度のオゾン濃度で処理した場合、マイクロバブルによる処理と噴霧流プラズマリアクターによる処理で、メチレンブルーの脱色に関しては同程度の効果が見られる。これより、メチレンブルーの分解には主にオゾ

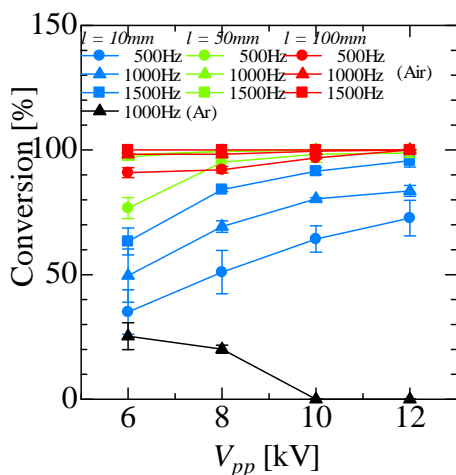


図2 メチレンブルーの分解率

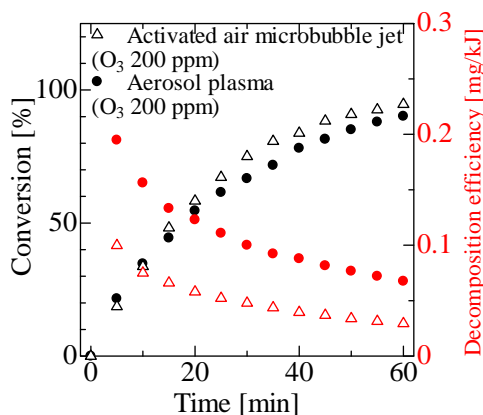


図3 ミストプラズマ処理法とマイクロバブルジェット処理法の比較

ンが用いられ、その脱色性能は、オゾンの濃度が重要な因子となることわかる。なお、それぞれの処理の総消費エネルギーは噴霧流プラズマリアクターによる処理では約 37 W、マイクロバブルによる処理では約 89 W であるため、脱色率はエアロゾルプラズマによる処理のほうが高い値を示す(図3)。

(4) 同軸円筒型 DBD チューブを独自に施策した。実験装置は、主に電源、超音波霧化装置、DBD チューブおよびミストセパレータで構成されている。作動ガスには 9 l/min の空気、処理溶液には 1 万倍に希釈した酢酸水溶液を用いた。超音波霧化装置の発振周波数は 2.4 MHz、消費電力は 17 W である。ミスト濃度は超音波霧化装置の数、水槽内の水位を調整することで、およそ 10~50 ppm で変化させた。ミストの平均液滴径 D は一般的に以下の式(1)で表される。

$$D = 0.34 \times \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho F^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

ここで、 σ は表面張力、 ρ は噴霧液体の密度、 F は発振周波数であり、上式で求めた本実験における平均液滴径は約 $2 \mu\text{m}$ である。水槽内で霧化された酢酸水溶液は DBD チューブに導入され、1 度リアクターを通過した後、ミストセパレータ部で作動ガスと分離される。また、ミストセパレータは冷水で冷やされており、気化したミストも凝縮、回収される。DBD チューブは、厚さ 2 mm のアルミナ製で、内径は 6 mm である。管中央に直径 3 mm のタングステン電極、管外壁に銅電極を有しており、中心電極に高電圧を印加し、外側は接地電極となっている。放電電荷を $0.1 \mu\text{F}$ のコンデンサを直列に挿入し計測することで、V-Q リサーチ法を用いて消費電力を計測した。また、酢酸の分解、副生成物であるギ酸およびシュウ酸濃度は、イオンクロマトグラフィーにより計測した(図4(a)(b))。

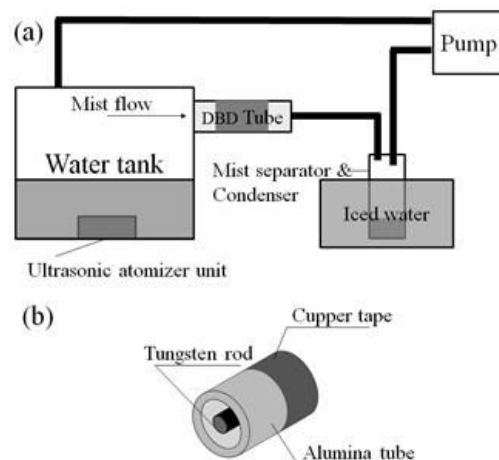
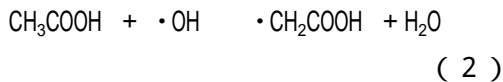
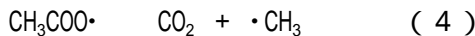
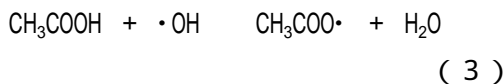


図4 同軸円筒型 DBD チューブ

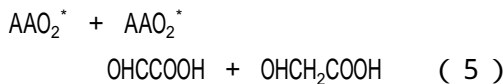
(5) イオンクロマトグラフィーにより計測した処理前後の溶液中化学種を調査した。初期の酢酸濃度は 113.6 mg/l で、ミスト濃度は 11 ppm である。プラズマ処理後には、酢酸濃度は 67.9 mg/l まで減少し、酢酸分解の副生成物と思われるギ酸、シュウ酸のピークが確認された。さらに、作動ガスを空気としたため、空気中の窒素より硝酸が生成された。また、それ以外の微小なピークは、Cl⁻などの不純物が混入したものと思われる。酢酸は、オゾンの酸化力では理論的に分解しないため、オゾンよりも酸化力の強いOHラジカルにより分解したと考えられる。OHラジカルは、主に以下の式(2)に示すように、酢酸分子のメチル基からの水素原子引き抜き反応を生じ、CH₂COOHラジカルを生成する。



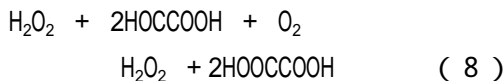
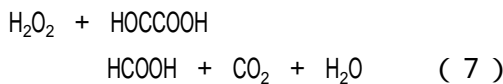
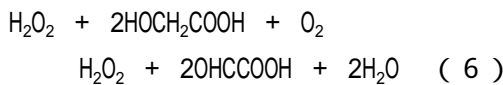
また、式(3)に示すようなヒドロキシル基からの水素原子引き抜き反応も生じるが、これによって生じたCH₃COOラジカルは、式(4)のようにCH₃ラジカルとCO₂に分解する。



さらに、溶液中に酸素が溶け込んでいる場合、CH₂COOHはペルオキシラジカルO₂CH₂COOH(AAO₂)となる。生成されたAAO₂の二分子反応によりグリオキシル酸、グリコール酸などの生成物が生じる。



グリオキシル酸、グリコール酸は、紫外線照射下で以下の反応によりギ酸、シュウ酸を生成する(図5)。



(6) ミスト濃度に対する酢酸の分解率、分解効率を検証した。本実験では、酢酸の分解率は、最大でミスト濃度 11 ppm の時、約 40% 程度の分解率を示した。また、酢酸分解率はミスト濃度の増加とともに、指数関数的に減少する。これは、先に述べたようにミスト単位流量あたりに投入されるエネルギーが減少したためである。一方、分解効率は、ミスト濃度の増加に伴いゆるやかに減少する。これは、ミスト濃度の増加によって管壁に液膜が形成され、液膜における損失が生じるから

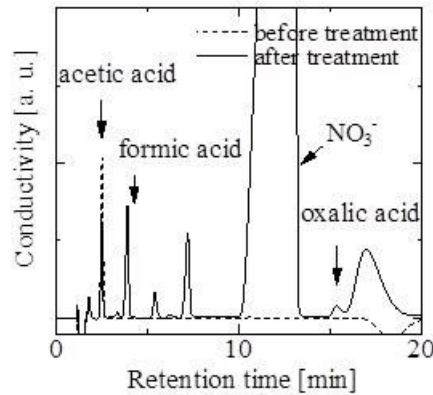


図5 酢酸の分解過程

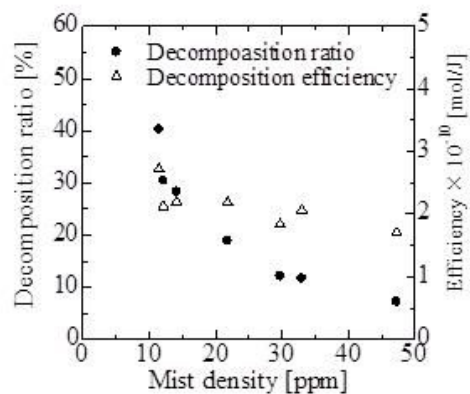


図6 酢酸分解率およびエネルギー効率

だと考えられる(図6)。

(7) 本シミュレーションは、プラズマ、気相および液滴間干渉について3ステップのシミュレーションを構築した。ステップ1では、管内壁における沿面放電に関して0次元のシミュレーションを行う。ステップ2では、管壁面での化学種濃度をステップ1プラズマ相の濃度とし、化学反応を伴う半径方向への拡散について1次元シミュレーションを行う。ここで、作動ガスの初期濃度は、500 ppm のオゾンを含む湿り空気とする。また、管内を通過する平均ミスト濃度を 100 ppm とし、任意の半径 r を通過する液滴について、気液界面の輸送を考慮した液相化学反応の0次元シミュレーションを行う。最後に、ステップ3では、処理後の溶液を想定し、液相反応のみに関して 100 s の0次元シミュレーションを行う。ここで、各化学種の初期濃度は、ステップ2でのシミュレーション結果に、任意の半径 r ごとの流量比を考慮した値とする。過酸化水素の溶存量は、処理溶液のpHに依存し、pHの上昇とともにゆるやかに上昇し、pH10付近から急激な減少傾向を示す。数値シミュレーションにおいても同様の傾向を示し、pH8で最大となり、pH10以降で急激に減少する(図7)。

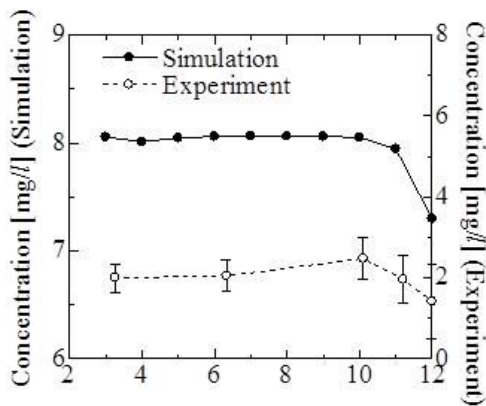


図7 ミスト中溶存過酸化水素濃度のpH依存性

(8) 以上要するに、メチレンブルーや酢酸などの難分解性有機物溶液をミスト化し、消費電力の小さなDBDプラズマチューブおよび同軸円筒型DBDチューブに注入し、ガス種の選択によりオゾンやOHラジカルによりミスト表面反応分解する処理法は、「日本混相流学会で学生優秀発表賞」の受賞するなどプラズマ水処理のイノベーション技術として評価を得ている。また、プラズマ-気相-ミストの三相間の化学反応を考慮した新たな三相化学反応モデルは、IOP出版の雑誌に短期間で掲載され、既に世界から引用され、世界レベルであることが認知されている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Tomohiro Shibata and Hideya Nishiyama, Numerical Study of Chemical Reactions in a Surface Microdischarge Tube with Mist Flow Based on Experiment, Journal of Physics D: Applied Physics, 査読有, Vol.47, No.10, 2014年, 105203.

doi:10.1088/0022-3727/47/10/105203

柴田智弘, 西山秀哉, 管内噴霧流を用いた誘電体バリア放電による水中有機物分解, 日本機械学会論文集, B編, 査読有, 第79巻, 801号, 2013年, 796-798頁.

http://dx.doi.org/10.1299/kikaib.79.1005

柴田智弘, 西山秀哉, 誘電体バリア放電を活用した管内噴霧流の高機能化と水中有機物分解特性, 混相流 混相流研究の進展, 査読有, 第26巻, 5号, 2013年, 561-566頁.

http://dx.doi.org/10.3811/jjmf.26.561

Tomohiro Shibata and Hideya Nishiyama, Decomposition of Methylene Blue in Water Using Mist Flow Plasma Reactor, International Journal of Plasma Environmental Science and Technology, 査読有, Vol.6, No.3, 2012年, pp.253-

259.

http://www.iesj.org/html/service/ijpest/vol6_no3_2012/ijpest_vol6_no3_2012_pp253-259.html

〔学会発表〕(計10件)

Tomohiro Shibata and Hideya Nishiyama, Acetic Acid Decomposition by Coaxial Cylinder Type DBD Tube with Mist Flow, The 10th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2013), 2013年11月25日, 仙台国際センター.

Tomohiro Shibata and Hideya Nishiyama, Decomposition of Persistent Organic Pollutants by Mist Flow in a Wire-Cylinder Dielectric Barrier Discharge Reactor, The 12th International Conference on Fluid Control, Measurements, and Visualization (FLUCOME 2013), 2013年11月21日, 奈良県新公会堂.

柴田智弘, 西山秀哉, 同軸円筒型DBDチューブによる噴霧流中難分解性有機物の分解, 日本機械学会第91期流体工学部門講演会講演論文集, 2013年11月9日, 九州大学.

柴田智弘, 西山秀哉, 沿面放電による噴霧流中での活性種生成に関する数値シミュレーション, 平成25年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2013年9月13日, 横浜国立大学.

Tomohiro Shibata and Hideya Nishiyama, Generation of Reactive Species in Surface Micro Discharge Tube with Mist Flow for Water Treatment, The 21st International Symposium on Plasma Chemistry, 2013年8月8日, オーストラリア・ケアンズコンベンションセンター.

Tomohiro Shibata and Hideya Nishiyama, Water Purification by Spraying Solution into DBD Plasma Reactor, The 9th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2012), 2012年9月19日, ホテルメトロポリタン仙台.

柴田智弘, 西山秀哉, 誘電体バリア放電による噴霧流の高機能化と水処理システムの開発, 日本機械学会2012年度年次大会, 2012年9月10日, 金沢大学.

柴田智弘, 西山秀哉, 誘電体バリア放電を活用した管内噴霧流の高機能化と水中有機物分解特性, 日本混相流学会年会講演会2012, 2012年8月11日, 東京大学柏キャンパス.

柴田智弘, 西山秀哉, 管内噴霧流を用いた誘電体バリア放電による水中有機物分解, 日本機械学会第22回環境工学総合シンポジウム2012, 2012年7月6日, 東北大学.

Tomohiro Shibata and Hideya Nishiyama, Decomposition of Organic Compounds in Water Using Mist Flow Plasma Reactor,

The 8th International Symposium on Non-Thermal Plasma Technology (ISNTP-8),
2012年6月28日, フランス・カマレ・シ
ュル・メール.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ifs.tohoku.ac.jp/nishiyama-lab/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: 20156128

(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: 40375118

(3) 連携研究者

田中 康規 (TANAKA, Yasunori)
金沢大学・電子情報学系・教授
研究者番号: 90303263