

特別講演会(2)

**「大気圧放電プラズマの特性と応用」
(応用編)**

—ニューノーマルの時代での新たな試み—

**大分大学 理工学部
金澤 誠司**

2020年12月14日、大分大学よりオンライン

講義資料について

今日のお話

1. 水の話とコロナの話
2. 大気圧非熱平衡プラズマ
 - ・ガス処理リアクタと水処理リアクタの違い
3. リアクタを設計する
4. 水処理の評価指標
 - ・OHラジカル測定
 - ・エネルギー効率

新たな試み

5. 実験室へ
 - ・放電プラズマによる水処理の実験

大気圧プラズマの応用

- 室内空気環境(ダスト, すず, 花粉, タバコの煙, ガス成分, PM2.5→PM0.1)
- 酸性雨, 排ガス (NOx/SO₂/PMs/...); 揮発性有機化合物, 臭い
オゾン生成とオゾン層破壊ガス; 温暖化ガス (CO₂/HC/PFC)
- 危険物質処理 (ダイオキシン類 / PCB / 塩素化合物 / 水銀)
- 水処理 (飲料水/地下水/廃水)
- プラズマ医療 (止血, 傷の回復, 火傷, 癌)
- プラズマバイオ (滅菌, 微生物処理, 組織・細胞, 遺伝子導入, COVID-19)
- プラズマアシスト燃焼, 燃料改質
- 膜析出, コーティング, 微粒子(ナノ粒子), 表面処理, 表面改質
- プラズマ農業・漁業: バイオ, きのこと増産, エキスの抽出, 鮮度保持
- プラズマアクチュエーター: 推進, 境界層の制御
- ...

最近の執筆より

静電気学会誌, 44, 5 (2020) 187-188

巻頭言

水の惑星の試練の時

大分大学 金澤 誠司¹⁾

レイチェル・カーソンの「沈黙の春」を彷彿させる光景が、思いもよらぬ形で現れようとは夢にも思わなかった。この春、日本各地の大学のキャンパスには学生たちの姿が見られないのである。新型コロナウイルスによる影響は全世界へと広まった。社会は大混乱となった。わたしたちの生命を維持するために必要なものは、水と食料とエネルギーであり、それらを支える多くの人工物や天然物に頼っている。しかし、度々、自然災害をはじめとする環境問題が影響を及ぼすことになる。人々は感染症を忘れていたのだろうか、毎年流行するインフルエンザには気を付けている。この度のコロナ禍によるパンデミックは、新たな感染症が発生することその恐怖を認識させるものとなった。ギリシャの哲学者タレスは、「万物の根源は水である。」と唱えた。現代の科学知識からすれば、それは正しくないが、2千3百年以上たった今でも水は大切なものに違いない。水問題は深刻な状況にある。世界的にみると、実に22億人が安全に管理された飲み水を使用できない状況にある(2017年時点, WHO/UNICEF)。この解決は、国連が主導するSDGsの目標でもある。

5

最近の執筆より

水問題の歴史を振り返ると、1845年から1850年代後半にかけて、ロンドンでは感染症の一つであるコレラが大流行した。下水が浸入した井戸水が原因であった。水にはさまざまなものが溶け込む。水のなかの細菌(コレラ菌)により引き起こされたもので、この問題は上下水道の整備により解決された。今回のコロナ禍における第2波の兆候を捉える方法の一つとして、感染者の排泄物に由来するウイルス(SARS-CoV-2)の量を調べる下水のモニタリングがある。今後の水環境については、自然災害への対応と防災・減災システムの構築から老朽化した施設や設備への対策、人工災害であるマイクロプラスチックの流出とその影響を受ける生物多様性の問題に加えて、感染症の観点からも水処理に注目が集まるものと思われる。

ところでコレラ禍のなかの1857年、ドイツのジーメンスによりオゾン発生器が開発されて、ヨーロッパではオゾンによる水処理とオゾン発生器が普及した。現在、オゾンの利用は水の促進酸化処理へとつながっている。水処理施設でのオゾンの利用目的は、殺菌と脱臭である。オゾン発生器はバリア放電を利用したものであるが、水処理には発生したオゾンガスのパブリングによるため、プラズマが直接は使われていない。次世代の水処理方式としてプラズマの出番が期待されている。

6

コロナウイルスの問題

Contents lists available at ScienceDirect
Science of the Total Environment
journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

The novel SARS-CoV-2 pandemic: Possible environmental transmission, detection, persistence and fate during wastewater and water treatment

Sangeeth Mohapatra^{1,2,3}, N. Gayathri Menon^{4,5}, Gayathree Mohapatra⁶, Lakshmi Pisharody⁷, Aryanav Pattnaik⁸, N. Govin Menon⁹, Prudhvi Lal Bhaskar¹⁰, Manjula Sivastava¹¹, Meenakshi Singh¹², Munees Kumar Barman¹³, Karina Yew-Hoong Gin¹⁴, Suparna Mukherji^{15,16}

First environmental surveillance for the presence of SARS-CoV-2 RNA in wastewater and river water in Japan

Fuji Haramoto¹⁷, Bikash Malla¹⁸, Ocean Thalaki¹⁹, Masaaki Kitajima⁵

コロナウイルスの人への感染経路

前頁の文献
"The novel SARS-CoV-2 pandemic"
Fig.3 より引用

新型コロナウイルスへのプラズマ照射

Received 14 July 2020 | Revised 17 August 2020 | Accepted 19 August 2020

COMMUNICATION

Cold atmospheric plasma inactivation of aerosolized microdroplets containing bacteria and purified SARS-CoV-2 RNA to contrast airborne indoor transmission

Alina Biagi¹ | Pasquale Iacobi^{1,2} | Romano Laurita^{1,3,4} | Cristina Bucci^{1,5,6,7} | Filippo Capelli^{1,2} | Giorgio Diniari⁸ | Matteo Gherardi^{1,9} | Giulia Tagli¹ | Alessandro Pagliantini¹ | Vittorio Sambri¹⁰ | Vittorio Colombo^{11,12}

Abstract
One of the major concerns in the COVID-19 pandemic is related to the possible transmission in poorly ventilated spaces of SARS-CoV-2 through aerosol microdroplets, which can remain in the air for long periods of time and be transmitted to others over distances >1 m. Cold atmospheric pressure plasmas can represent a promising solution, thanks to their ability in producing a blend of many reactive species, which can inactivate the airborne aerosolized microorganisms. In this study, a dielectric barrier discharge plasma source is used to directly inactivate naturally produced bioaerosols containing *Staphylococcus epidermidis* or purified SARS-CoV-2 RNA flowing through it. Results show that for low residence times (<0.2 s) in the plasma region a 3.7 log of bacterial bioaerosol and degradation of

次世代水政策の方向性

↓
「幅を持った水システムの構築」

今後将来に、いかなる事態が生じたとしても、ハード対策とソフト対策を適切に組み合わせ、柔軟かつ臨機に、そして包括的に対処することのできるシステムの構築が必要である。

COVID-19

地球温暖化

大規模災害
(地震、津波、洪水)

水インフラの老朽化

水処理技術

急速ろ過(急速攪拌, 沈殿, ろ過)

膜ろ過
(MF膜, UF膜, NF膜, RO膜)

塩素消毒処理

活性炭処理

紫外線照射

生物処理

超音波

光触媒

超臨界水・亜臨界水

オゾン処理

促進酸化処理(AOP)
紫外線(UV)+オゾン(O₃)+過酸化水素(H₂O₂)
→ OHラジカル

放電プラズマ: 次世代, 次々代の技術

ラジカル: OH, H, O, HO₂, 分子: H₂O₂, H₂, O₃

高速の電子衝突, 紫外線(UV), 衝撃波, 強電界
→ これらの相乗効果

水処理: 対象物質と各種方式の適用範囲

成分	溶解成分			懸濁成分		
	イオン	分子	高分子	微粒子	粗粒子	粗粒子
大きさ	1 Å	10 nm	0.1 μm	1 μm	10 μm	100 μm
除去対象物	各種イオン アンモニア態窒素 トリハロメタン	ウイルス フミン酸	大腸菌	細菌	藻類・原生動物	クリプトสปロジウム
処理法	逆浸透 (RO)	ナノろ過 (NF)	ろ過	ろ過	ろ過	沈殿
	プラズマ・オゾン/促進酸化処理			静電気/EHD		
	精密ろ過 (MF)			精密ろ過 (MF)		
	限外ろ過 (UF)			限外ろ過 (UF)		

POPs

(Persistent Organic Pollutants: 残留性有機汚染物質)

殺虫剤・殺菌剤、除草剤 DDT、抗生物質・医薬品、ダイオキシン類、PCB(ポリ塩化ビフェニル)、合成染料、パーソナルケア製品、界面活性剤、撥水剤

有害性
難分解性
生物蓄積性
長距離移動性

POP条約,
2004年5月発効
2009年5月追加

環境省
"PSPs"
2016年3月

水の問題の事例

東京都
多摩地区
田分市
国立市
府中市

水道水から有害物質

東京多摩地区昨夏、水源を変更

東京都多摩地区にある一部の浄水場の水道水から有害物質が検出されたことを受け、東京都は昨夏、東京都府中市にある浄水場から取水する浄水場のうち、一部を別の浄水場に変更することを決定した。これは、有害物質の検出が原因で、東京都府中市の浄水場から取水する浄水場のうち、一部を別の浄水場に変更することを決定した。これは、有害物質の検出が原因で、東京都府中市の浄水場から取水する浄水場のうち、一部を別の浄水場に変更することを決定した。

水処理用のいろいろな放電とそのリアクタ

車の開発と水処理リアクタの開発

Engine
Drive-train
Chassis
Body

Pulsed H.V.
Insulator
Water
Nozzle electrode
Plate electrode

Car vs. Plasma Reactor
 Engine ⇔ Power source
 Drive-train ⇔ Electrode
 Body • Chassis • Tire ⇔ Reactor

Road • Town • Environment ⇔ Treatment target

水プラズマを測る: OHラジカルの計測

手法	気中	気液界面	水中
● 発光分光法(OES)	○	○	○
● 吸収分光法	○	△	○
● レーザー誘起蛍光法(LIF)	○	○	×
● 電子スピン共鳴法(ESR)	△	△	○
● CO酸化法	○	△	×
● 質量分析法	○	×	×
● 化学プローブ法(蛍光分光法)	△→○	△→○	○

○: 適用可 △: 制限付きで可 ×: 適用不可

このほかにも活性酸素や活性窒素の測定が重要な課題となっている

OHラジカル計測のための蛍光プローブ

Terephthalic acid (TA)

Non-fluorescent

UV 310 nm

Fluorescent 425 nm

Hydroxyterephthalic acid (HTA)

Fluorescent 425 nm

M. Sahní and B.R. Locke: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 5819
S. Kanazawa et al.: *Plasma Sources Sci. Technol.*, 20 (2011) 034010
S. Kanazawa et al.: *Proc. of the 2012 Electrostatics Joint Conf.*, Cambridge, Canada (June, 2012)

2-[6-(4'-hydroxyphenoxy)-3H-xanthen-3-on-9-yl] benzoic acid (HPF)

Fluorescent 490 nm

Fluorescein (FL)

Vis 490 nm

Strongly Fluorescent 515 nm

OHラジカル計測のための蛍光プローブ

Coumarin-3-carboxylic acid (CCA)

7-hydroxy-coumarin-3-carboxylic acid (7-OH-CCA)

W. F. L. M. Hoeben, E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers, and G. M. W. Kroesen: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32** (1999) L133

Salicylic acid

Biological oxidation

Chemical oxidation

Y. Guo, X. Liao, and D. Ye: *J. Environmental Sciences*, **20** (2008) 1429
S. Li, S. Hu, and H. Zhang: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **40** (2012) 63

蛍光プローブのテスト

実験回路図

実験条件	
処理液	ESR法: DMPO溶液 CP法: NaTA溶液
pH	DMPO溶液: 7.0 NaTA溶液: 6.5
周波数	1 kHz
印加電圧	15 kV p-p
Heガス流量	2 L/min
溶液	3.5 mL
照射時間	60 s
消費電力	0.2 W

電圧・電流波形

ESR法ではDMPO初期濃度を5~500mM、
化学プローブ法ではNaTA初期濃度を1~10mMと変化させて測定。

蛍光プローブによるOHラジカルの間接的な可視化

Heガス: 2 L/min
NaTA溶液: 10 mM

21

蛍光プローブ濃度の調査: ESR vs. Chemical Probe

ESR法測定結果

化学プローブ法測定結果

ESR法: DMPO初期濃度50 mMまで、液中OHラジカル濃度が増加。それ以降は大きな変化はみられない。
DMPO初期濃度が50 mM以上であれば、液中へ輸送されるOHラジカルをすべて捕捉できることを示していると考えられる。

化学プローブ法: NaTA初期濃度が1 mMまで、大きく液中OHラジカル濃度が増加。

22

蛍光プローブ濃度の最適化

照射時間: 60 s
NaTA: 1~10 mM
DMPO: 5~600 mM

各手法での液中OHラジカル濃度の変化

DMPO初期濃度が50 mM、NaTA初期濃度が10 mMのとき、推定されたOHラジカル濃度はそれぞれ7.45 μM、7.85 μMであり、ほぼ同じであった。

23

水処理: バリア放電式の円筒状リアクタ

石英ガラス管 (外径17.5 mm, 内径14.5 mm, 長さ300 mm)
(外径30 mm, 内径26.8 mm, 長さ360 mm)

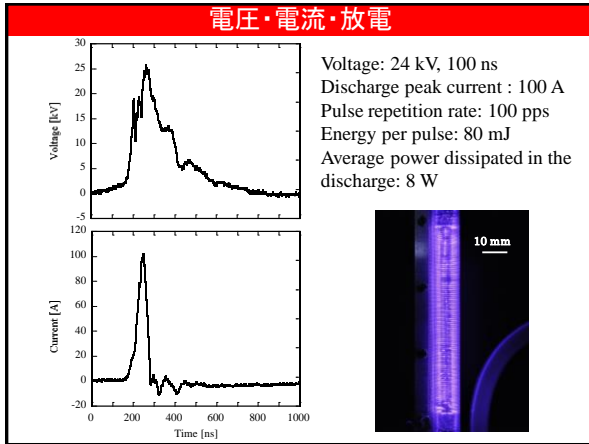
パルス高電圧印加電極
ネジ棒(M4, ステンレス製), ギャップ長 5 mm
ネジ棒(M16, ステンレス製), ギャップ長 5.4 mm

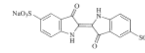
接地電極
メッシュ(30 mesh, 長さ200 mm, 290 mm, ステンレス製)

電源: 磁気パルス圧縮型パルスパワー電源
循環液体: 水+処理対象 2L/min

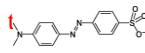
湿式ESP+バリア

ガス: 空気, 酸素, 等






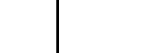
NaTA



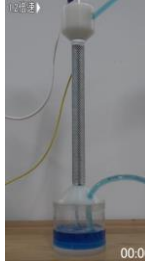

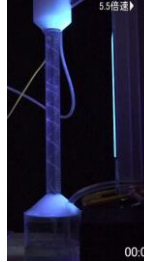
n



dica



m

Indigo solution 200 mL, Methyl orange 200 mL, NaTA solution: 200 mL, Concentration 10 mg/L, Flow rate 1.4 L/min, Pulsed high voltage: 21 kV, 100 pps, UV lamp: 312 nm, 20 W

リアクタの評価指標

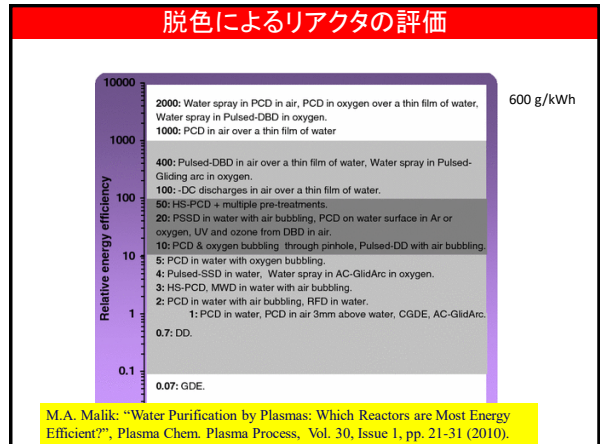
$$Decolorization\ rate = \left[1 - \frac{C_t}{C_0} \right] \times 100 [\%]$$

C_0 [mg/L] is the initial concentration of the dye and C_t [mg/L] is the concentration of the dye after treatment by the pulsed DBD plasma.

$$Energy\ yield\ G_{50} = 1.8 \times 10^3 \frac{C_0 V_0}{E f t_{50}} \quad [g/kWh]$$

V_0 [L] is volume of treated solution, E [J] is one pulsed discharge energy, f [pps] is pulse repetition rate, and t_{50} [s] is the time required for 50 % decomposition.

Decomposition rate [g_{TOC}/h]



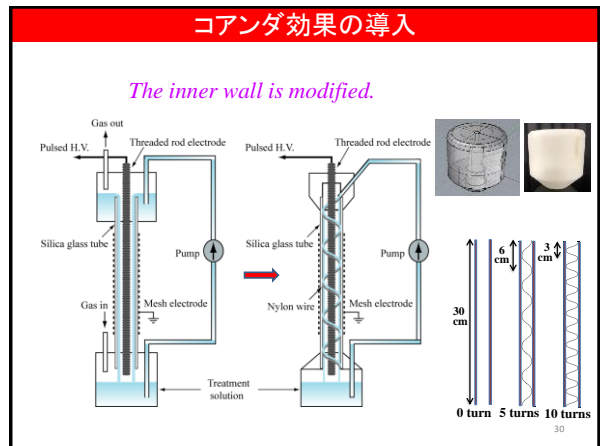
効率向上へ：流体的な視点

Liquid flowing near a surface tend to follow the shape of surface.



https://search.yahoo.co.jp/image/search?_id=A2Rid3abVZjE8AC6U3uV77p=Coanda

➔ Applied this effect to the liquid flow control



旋回流

① Retention time: movie (60 frame /s)
 0 turn – 0.21 sec $\times 1.5$
 10 turns – 0.3 sec

The liquid retention time of the reactor with 10 turns nylon wire became 1.5 times longer than that of non-installed reactor.

② Increase of specific surface area
 0 turn – 160 cm²
 5 turns – 170.8 cm²
 10 turns – 176.6 cm² $\times 1.1$

③ An effective mixing between the target material and several radicals.

コアンダ効果の導入による脱色実験

Without barrier case, DBD → Streamer Corona

Effect of the pulse repetition rate on decolorization rate

Indigo solution 300 mL, conc. 10 mg/L, flow rate 1.0 L/min
 Applied voltage: 15 kV, 100ns

Coanda effect on the performance

コアンダ効果の導入によるエネルギー効率

Effect of the pulse repetition rate on energy efficiency

The maximum G_{50} is 370 g/kWh.

種々の水処理方式との比較

EEO value (electrical energy per order of magnitude degradation)

出典: D.B. Miklos, C.Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review", Water Research, 139 (2018) 118.

水処理: 大容量化への挑戦

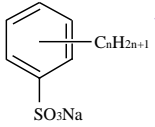
<Ozonation> <Plasma treatment>

オゾン, プラズマ処理 タンク容量 100 L
 オゾンマイクロバブル 2 L/min, 溶存オゾン濃度 7 ppm
 プラズマ処理部 処理水の循環量 20 L/min, 1本当たり 2 L/min

水処理: 大容量化への挑戦

「平成24年度ものづくり中小企業・小規模事業者 試作開発等支援補助金」の支援による

水処理: 難分解性溶液100 L の処理




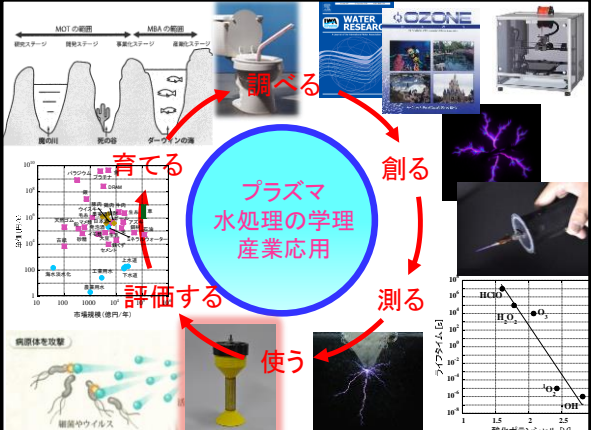
Structure of LAS
(n=10-13)

界面活性剤(LAS)の濃度 5 mg/L
LAS: linear alkylbenzenesulfonate

世界中でのLAS消費量
3.3百万t (2000)

処理方法	分解率 [%]
オゾン処理	78-88
プラズマ処理	40
オゾン・プラズマ処理	90-99





調べる

創る

測る

使う

評価する

育てる

まとめ

- 大気圧放電プラズマの応用として、電気集じん装置、空気清浄器、コピー機、オゾン発生器、イオナイザーなど社会実装されているものがある。
- 歴史を振り返るとガス処理(NOx、SOx、VOC)も精力的に研究されたが、あと一歩及んでいない。水処理はこれからが重要な局面を迎える。

プラズマは“ポーっと光って活躍します！”

ご清聴ありがとうございました

39